Trifluormethylmercapto-aminoborane

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Martin Häberlein
aus Burscheid

Bochum 1975

Trifluormethylmercapto-aminoborane

Dissertation

zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie
an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von

Diplom-Chemiker
Martin Häberlein
aus Burscheid

Bochum 1975

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Referent: Professor Dr. Dr. A. Haas

Korreterent: Professor Dr. H. Specker

Tag der mündlichen Prüfung: 30. Mai 1975

Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von Mai 1973 bis Februar 1975
am Lehrstuhl für Anorganische Chemie II
der Ruhr-Universität Bochum ausgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. Dr. A. Haas

danke ich herzlich für wertvolle
Anregungen und die ständige
Unterstützung meiner Arbeit

INHALTSVERZEICHNIS

1. Einleitung und Aufgabenstellung.....1

2.1. Methoden zur Synthese von Aminoboranen.....6

2.2. Die Natur der Bor-Stickstoff Bindung.....12

3. Versuchsergebnisse und Folgerungen.....15

3.1. Reaktionen des $(CF_3S)_2NH$ mit Halogen- und Alkylboranen.....15

3.1.1. Darstellung von Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dichlorboran.....15

3.1.2. Reaktionen des Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dichlorborans.....18

3.1.2.1. Thermische Zersetzung und Hydrolyse.....18

3.1.2.2. Reaktionen mit Chlorwasserstoff und Chlor.....20

3.1.2.3. Substituentenaustauschreaktionen mit Borhalogeniden, $B(SCF_3)_3$ und $Hg(SCF_3)_2$..22

3.1.2.4. Darstellung von $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$.....25

3.1.2.5. Versuche zur Darstellung von Tris-bis(trifluormethylmercapto)-amino-boran.28

3.1.2.6. Adduktbildung des $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ mit Trimethylamin und Pyridin.....31

3.1.2.7. Molekülstruktur von $Me_3N\cdot Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$.....32

3.1.3. Umsetzungen von $(CF_3S)_2NH$ mit weiteren Halogen- und Alkylboranen.....36

3.2. Reaktionen des $(CF_3S)_3N$ mit Borhalogeniden.....38

3.2.1. Darstellung von Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dibromboran.....38

3.2.2. Reaktionen des Bis(trifluormethyl-mercapto)amino-dibromborans.....40

3.2.2.1. Synthese von Tetrakis(trifluor-methylmercapto)aminoboran.....40

3.2.2.2. Adduktbildung des $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$.....42

3.2.3. Thermische Zersetzung von $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$.....42

3.3. Reaktionen des CF_3SNH_2 mit Halogen- und Alkylboranen.....45

3.3.1. Darstellung der Trifluormethyl-mercaptoamino-chlorborane.....45

3.3.2. Reaktionen des Trifluormethyl-mercaptoamino-dichlorborans.....46

3.3.2.1. Thermolyse zu $Cl\text{-}B(NHSCF_3)_2$ und $B(NHSCF_3)_3$.....46

3.3.2.2. Umsetzungen der Trifluormethylmercapto-aminoborane mit tertiären Aminen.....47

3.3.2.3. Umsetzung mit Chlor.....48

3.3.3. Umsetzungen des CF_3SNH_2 mit weiteren Halogen- und Alkylboranen.....49

3.4. Reaktionen des Bis(trifluormethylmercapto)-quecksilbers mit Bromboranen.....50

3.4.1. Darstellung und Thermolyse von $Me_2B\text{-}SCF_3$ und $Me\text{-}B(SCF_3)_2$.....50

3.4.2. Darstellung und Thermolyse von $(Me_2N)_2B\text{-}SCF_3$.....51

4. Spektroskopische Untersuchungen.....54

4.1. Diskussion der Infrarot- und Ramanspektren.....54

4.1.1. Zuordnung der Banden der Bis(trifluor-methylmercapto)aminoborane.....57

4.1.1.1. Schwingungen des $(CF_3S)_2N$- Restes.....57

4.1.1.2. Schwingungen der X_2B-N- Gruppe.....58

4.1.2. Zuordnung der Banden der Trifluor-methylmercaptoaminoborane.....65

4.1.3. Bandenzuordnung der Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor.....67

4.1.4. Infrarotspektren der Trifluor-methylmercaptoborane.....69

4.2. Diskussion der Kernresonanz-Spektren.....79

4.2.1. ^{19}F-NMR Spektren.....79

4.2.2. Protonen-NMR Spektren.....81

4.2.3. ^{11}B-NMR Spektren.....83

4.3. Diskussion der Massenspektren.....86

4.4. Einfluß der Trifluormethylmercaptogruppe auf die B-N Bindung in Aminoboranen.....91

5. Experimenteller Teil.....93

5.1. Allgemeines.....93

5.2. Analysenmethoden.....93

5.3. Ausgangsverbindungen.....97

5.4. Beschreibung der Versuche.....104

6. Zusammenfassung.....163

7. Literaturverzeichnis.....168

1. EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG

Den entscheidenden Anstoß erhielt die Chemie der Trifluormethylsulfensäure - Derivate mit der Synthese von Trifluormethylsulfensäurechlorid aus Bis(trifluormethyl)-disulfan und Chlor durch Bestrahlen mit UV-Licht[1]. Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von CF_3SCl ist die Umsetzung von Bis(trifluormethylmercapto)quecksilber oder Trifluormethylmercaptosilber[1)2)] mit Chlor. Die präparativ einfachste Synthesemethode ist jedoch die Fluorierung von CCl_3SCl mit NaF in Tetramethylensulfon[3)4)].

Als reaktives Sulfensäurechlorid reagiert CF_3SCl ähnlich wie Alkyl- und Arylsulfensäurechloride[5)6)7)]. Mit Ammoniak setzt es sich bei tiefen Temperaturen zu Trifluormethylmercaptoamin (2) um[7)]:

$$CF_3SCl + 2\ NH_3 \longrightarrow \underset{\underline{2}}{CF_3SNH_2} + NH_4Cl.$$

Bei Raumtemperatur entsteht außerdem das Bis(trifluormethylmercapto)amin $(CF_3S)_2NH$ (1). Die Substitution des letzten Wasserstoffatoms am Stickstoff gelang erst fünf Jahre später Haas und Mitarbeitern, die in einem wenig polaren, niedrig siedenden Lösungsmittel arbeiteten und Trimethylamin oder Pyridin als HCl-Fänger zusetzten[8)9)]:

$$(CF_3S)_2NH + CF_3SCl + C_5H_5N \longrightarrow [C_5H_5NH]Cl + \underset{\underline{3}}{(CF_3S)_3N}$$

Nach dieser Methode lassen sich alle drei Mercaptoamine gezielt in guten Ausbeuten synthetisieren.
CF_3SNH_2 und $(CF_3S)NH$ reagieren nicht nur mit CF_3SCl, sondern auch mit Chlor-fluormethylsulfensäurechloriden zu den gemischten Mercaptoaminen[10)11)12)]:

$$CF_3SNH_2 + Cl_nF_{3-n}CSCl + (CH_3)_3N \longrightarrow [(CH_3)_3NH]Cl + CF_3SN(H)SCCl_nF_{3-n}$$

bzw.

$$(CF_3S)_2NH + Cl_nF_{3-n}CSCl + (CH_3)N \longrightarrow (CF_3S)_2NSCCl_nF_{3-n} + [(CH_3)_3NH]Cl$$

$n = 0, 1, 2, 3.$

Schließlich sind Umsetzungen des Bis(trifluormethylmercapto)amins mit Mercaptosulfensäurechloriden durchgeführt worden, die ebenfalls nur bei Anwesenheit eines HCl-Fängers ablaufen[13)]:

$$(CF_3S)_2NH + Cl_nF_{3-n}CSSCl + (CH_3)_3N \longrightarrow (CF_3S)_3N + (CF_3S)_2NSCCl_nF_{3-n} + CF_3SN(SCCl_nF_{3-n})_2 + [(CH_3)_3NH]Cl.$$

$n = 1,2,3.$

Über die Struktur der perfluorierten Methylmercaptoamine ist bisher wenig bekannt. Ihre Reaktivität ist dadurch gekennzeichnet, daß der Stickstoff wegen des stark elektronenziehenden Effektes der Trifluormethylmercapto-Gruppe mit zunehmender CF_3S - Substitution an Basizität verliert.

CF_3SNH_2 reagiert, wie auch andere Amine[14)15)], mit den Säurehalogeniden SF_4 oder SOF_2 in Gegenwart von NaF unter HF-Abspaltung zu $CF_3SN{=}SF_2$ bzw. $CF_3SN{=}S{=}O$[9)]. $CF_3SN{=}SF_2$ kondensiert mit CF_3SNH_2 weiter zu $CF_3SN{=}S{=}NSCF_3$[9)16)]. In einer analogen Umsetzung bildet sich aus dem Mercaptoamin $\underline{2}$ und SOF_4 das Kondensationsprodukt $CF_3SN{=}SOF_2$, während $\underline{2}$ mit Thiocarbonylfluorid zu $CF_3SN{=}C(F)SSCF_3$ reagiert[17)]. Welche Übergangszustände hierbei durchlaufen werden ist unbekannt.

Kondensationsreaktionen des $(CF_3S)_2NH$ ($\underline{1}$) mit Sulfensäurehalogeniden verlaufen wesentlich langsamer als die des CF_3SNH_2 und nur mit Trimethylamin oder Pyridin als HX-Fänger. Mit anderen Säurehalogeniden reagiert $\underline{1}$, recht untypisch für Amine, unter Abspaltung von CF_3SCl. Dimethylamin kondensiert z.B. mit SCl_2 zu $(CH_3)_2N{-}S{-}N(CH_3)_2$[18)], während $\underline{1}$ mit SCl_2 nach

$$3(CF_3S)_2NH + 6\ SCl_2 \longrightarrow 6\ CF_3SCl + S_4N_3Cl + S_2Cl_2 + HCl$$

reagiert. Ebenso erfolgt die Umsetzung mit Benzoylchlorid unter CF_3SCl-Abspaltung[10)].

Die zwei CF_3S-Gruppen am Stickstoff bewirken, daß $\underline{1}$ als schwache Säure mit Stickstoffbasen wie Trialkylamine oder Pyridin, Addukte bildet, die unzersetzt destillierbar sind[19)].

Diese Addukte sind nun in der Lage, Kondensationsreaktionen mit SCl_2 oder $FC(O)SCl$ in Pentan einzugehen[13)]:

$$2(CF_3S)_2NH\cdot N(C_2H_5)_3 + SCl_2 \longrightarrow [(CF_3S)_2N]_2S + 2[(C_2H_5)_3NH]Cl$$

bzw.

$$(CF_3S)_2NH\cdot N(C_2H_5)_3 + FC(O)SCl \longrightarrow (CF_3S)_2NSC(O)F + [(C_2H_5)_3NH]Cl\ .$$

Somit werden als Übergangszustände bei der Synthese von Tris(mercapto)aminen ebenfalls Mercaptoamin-Aminaddukte angenommen[13].

$(CF_3S)_2NH$ reagiert mit CF_3SNCO bzw. $(CF_3S)_2NC(O)NCO$ nicht zu den entsprechenden Harnstoffen, sondern es bilden sich quantitativ $(CF_3S)_3N$ und Cyanursäure $(HNCO)_3$[10)20)].

Als gut untersuchte Reaktionen des $(CF_3S)_3N$ (3) können bisher lediglich seine Radikalbildung im UV-Licht einer Quecksilberdampflampe und seine thermische Zersetzung angesehen werden[9)13)21)]. Mit Triphenylphosphin reagiert es in Pentan unter Abspaltung von CF_3SSCF_3 zu $CF_3SN{=}P(C_6H_5)_3$[13]. Haas und Schott schlossen auf Grund der Nichtexistenz von Addukten von 3 mit Borhalogeniden und seines geringen Dipolmomentes auf eine, dem NF_3 ähnliche pyramidale Struktur[9], die A.J. Downs nach neueren, unveröffentlichten IR-spektroskopischen Untersuchungen an $^{15}N(SCF_3)_3$ anzweifelt.

Allen Trifluormethylmercaptoaminen ist die Empfindlichkeit gegenüber Halogenwasserstoffen gemeinsam, mit denen sie stets unter Spaltung der N-S Bindung reagieren, wobei

CF_3SX und NH_4X entstehen[22], z.B.:

$$(CF_3S)_2NH + 3\ HCl \longrightarrow NH_4Cl + 2\ CF_3SCl.$$

Aufgabenstellung:

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte das chemische Verhalten der Trifluormethylmercaptoamine gegenüber Halogenboranen untersucht werden. Die entstehenden Aminoborane waren mit physikalischen und chemischen Methoden zu charakterisieren. Ferner sollte versucht werden, die Bindungsverhältnisse in CF_3S-substituierten Aminoboranen mit Hilfe von infrarot- und kernresonanzspektroskopischen Methoden zu erfassen und die Substanzen an Hand ihrer Bor-Stickstoff-Bindungscharakteristiken in das Spektrum bereits bekannter Aminoborane einzuordnen.

Eine frühere Arbeit [23] befaßte sich mit der Stabilität der Trifluormethylmercaptoborane und ihrem Zersetzungsmechanismus. Es lag daher nahe, das Zersetzungsverhalten von Amino-trifluormethylmercaptoboranen und weiterer Trifluormethylmercaptoborane zu untersuchen.

2.1. Methoden zur Synthese von Aminoboranen

Die erste Bor-Stickstoff-Verbindung, das Addukt von Ammoniak mit Bortrifluorid, stellte Gay-Lussac bereits 1809 dar[24)25)26)]. 1842 berichtete Balmain über Bornitrid[27)], das Wöhler 1850 charakterisierte[28)]. Michaelis synthetisierte 1896 die ersten Amino-dihalogenborane $R_2N\text{-}BX_2$ durch Umsetzung von Bortrihalogeniden (BCl_3 und BBr_3) mit sekundären Aminen[29)].

Die systematische Erforschung der Bor-Stickstoff Chemie begann schließlich mit Arbeiten von Stock[30)31)], Schlesinger[32)33)] und Wiberg[34)35)36)37)], die das Borazin und weitere Aminoborane synthetisierten.

Seit Wiberg 1948 die Analogie der Bor-Stickstoff Bindung zur Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung formulierte[38)], hat die Chemie der Aminoborane einen stürmischen Aufschwung erfahren. Neben der Synthese neuer Aminoborane befassen sich seitdem die meisten Autoren mit der Natur der Bor-Stickstoff Bindung (siehe Kap. 2.2. und Übersichtsartikel Lit. 39) bis 45) sowie 46)).

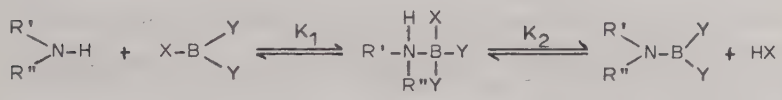
Präparativ sind monomere Monoaminoborane $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!>\!B\text{-}N\!<\!\begin{matrix} R' \\ R'' \end{matrix}$ nach unterschiedlichen Methoden darstellbar[41)43)].

Die Auswahl einer geeigneten Synthesemethode richtet sich nach den gewünschten Substituenten R', R", X und Y, sowie nach der Reaktivität der Ausgangsverbindungen, die mit der Lewis-Azidität des Borans und der Lewis- Basizi-

tät des Amins ansteigt[43)47)].

a) Aminolysereaktionen (Eliminierungsreaktionen)

aa) Die Aminolyse von Borhalogeniden unter Austritt von HX ist die gebräuchlichste Methode zur Darstellung von Aminoboranen. Ein primäres oder sekundäres Amin wird hierbei mit einem Boran XBY_2 unter Eliminierung von HX umgesetzt:



R', R" = H, Alkyl-, Phenyl- oder andere Substituenten;
X = H, Cl, Br, SR[48)] oder OR[49)];
Y = beliebige Substituenten.

Für eine Anzahl von Reaktionen ist dieses Gleichgewicht untersucht[43)47)]. Im ersten Reaktionsschritt findet eine elektrophile Addition der Lewis-Base an das Boran (Lewis-Säure) statt. Sind beide Reaktionspartner schwache Lewis-Säuren, ist K_1 geschwindigkeitsbestimmend.
Bildet sich jedoch ein stabiles Amin-Boran Addukt mit einer starken Lewis-Base, so ist die Eliminierung von HX der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Da K_2 in diesem Fall vorwiegend thermodynamisch kontrolliert ist, läßt sich das Aminoboran nur durch Temperaturerhöhung erhalten. Die Zugabe eines tertiären Amins unterstützt den Austritt von HX durch Bildung eines Ammonium-Salzes.

Unter drastischen Bedingungen ($\geqslant 200^{\circ}C$, mehrere Tage Reaktionsdauer) gelingt in Einzelfällen die Eliminierung von H_2[37)50)], Alkanen[51)] oder Alkoholen[43)].
Da die Aminolyse unter Eliminierung von Mercaptanen unter wesentlich milderen Bedingungen abläuft, wird häufig diese Variante bevorzugt[43)52)53)54)55)].
Der Nachteil aller Aminolysereaktionen mit K_2 als geschwindigkeitsbestimmendem Schritt besteht in relativ niedrigen Ausbeuten und einer Anzahl von Nebenprodukten, die durch Reaktionen mit HX oder mit dem zugefügten Amin entstehen.
Aus diesem Grund wurde eine Reihe modifizierter Aminolyseverfahren entwickelt.

ab) Eine elegante Methode, ein Aminoboran mit einer BH_2-Gruppe zu synthetisieren, ist die direkte Umsetzung eines Ammoniumhalogenids mit $LiBH_4$ unter Eliminierung von H_2[56)]:

$$R_2NH_2Cl + LiBH_4 \longrightarrow R_2N\text{-}BH_2 + 2\,H_2 + LiCl, \text{ bzw.}$$

$$R\,NH_3Cl + LiBH_4 \longrightarrow RHN\text{-}BH_2 + 2\,H_2 + LiCl.$$

ac) Die von Burg und Kuljian 1950 gefundene leichte Spaltbarkeit der Si-N Bindung[57)] hat bei der Synthese von Aminoboranen weitgehend Anwendung gefunden[58)59)60)]. Abel und Mitarbeiter konnten mit Hilfe dieser Methode Mono-, Bis- und Triaminoborane gezielt synthetisieren[61)]:

$$BCl_3 + n\ R_2NSiMe_3 \longrightarrow BCl_{3-n}(NR_2)_n + n\ Me_3SiCl$$

R = Et, Bu; n = 1, 2, 3.

Dieser Reaktionstyp ist nicht nur auf Silylamine beschränkt. In den letzten 10 Jahren fanden Germyl- und Stannylamine Anwendung, da die Reaktivität der M-N Bindung in der Reihe

$R_3Si\text{-}NR'_2 < R_3Ge\text{-}NR'_2 < R_3Sn\text{-}NR'_2$ ansteigt[43)62)63)].

Die gut austretende Gruppe R_3SnF erlaubt es, Bortrifluorid-Ätherat als Halogenboran-Reaktionspartner zu benutzen[62)]. Sogar Alkyl- und Alkoxyborane reagieren mit Stannylaminen in guten Ausbeuten zu Aminoboranen[62)]. Ein Nachteil der Si-N, Ge-N oder Sn-N Spaltung besteht darin, daß die erhaltenen Reaktionsprodukte häufig nur schwer zu trennen sind.

ad) Bei der Reaktion eines N-Lithiumamids oder N-Natriumamids mit einem Borhalogenid entsteht das gut abtrennbare Alkalihalogenid MX, so daß diese Methode zur Synthese sterisch anspruchsvoller Aminoborane Anwendung findet[43) 64)65)66)67)68)69)]:

$$M\text{-}NR_2 + X\text{-}BY_2 \longrightarrow R_2N\text{-}BY_2 + M\text{-}X$$

M = Li, Na; X = Y = Cl, F; R = bevorzugt $SiMe_3$.

b) Neben den unter a) beschriebenen Eliminierungsreaktionen finden häufig Substitutionsreaktionen an

Aminoboranen zur gezielten Darstellung eines neuen Aminoborans Anwendung.

ba) Besonders für Alkylamino-halogenborane eignet sich die Disproportionierung von Triaminoboranen mit den entsprechenden Boranen[40)43)69)70)71)72)]:

$$BX_3 + 2\ B(NR_2)_3 \rightleftharpoons 3\ X\text{-}B(NR_2)_2 \qquad \text{bzw.}$$

$$2\ BX_3 + B(NR_2)_3 \rightleftharpoons 3\ X_2B\text{-}NR_2$$

X = Cl, Br, Alkyl; R = Alkyl.

Der Vorteil des Substituentenaustausches besteht darin, daß nur selten unerwünschte Nebenprodukte auftreten. Diese Methode versagt allerdings bei sterisch kleinen Resten R (z.B. Methyl) und X (z.B. Methyl oder F). Da die Austauschreaktionen kinetisch kontrolliert sind, lagern sich Mono- und Bisaminoborane mit entsprechend kleinen Substituenten wieder in die Ausgangsverbindungen oder in Addukte um[43)73)74)].

bb) Eine spezielle Substitutionsmethode besteht in der Umaminierung eines Aminoborans[40)41)69)75)76)]:

$$R_2N\text{-}BX_2 + H\text{-}NR'_2 \rightleftharpoons R'_2N\text{-}BX_2 + R_2N\text{-}H\ .$$

Unter milden Bedingungen wird hierbei ein leichtflüchtiges Amin von einem schwerflüchtigen verdrängt.

bc) Die entsprechende Umboronierung ist bisher nur an

wenigen Aminoboranen durchgeführt worden[40)77)].

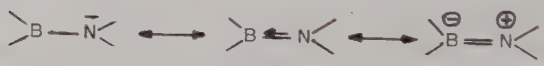
bd) Schließlich besteht noch die Möglichkeit, Halogen- oder Alkylsubstituenten am Bor auszutauschen. Hierzu eignen sich besonders metallorganische Verbindungen wie Aluminiumalkyle[78)] und Grignard Reagenzien[79)80)], sowie schwerflüchtige Borhalogenide.

2.2. Die Natur der Bor-Stickstoff Bindung

Wiberg[38] postulierte 1948, daß sich in einer trigonal-ebenen Bor-Stickstoff Verbindung des Typs $R_2B\text{-}NR'_2$ das freie Elektronenpaar des Stickstoffs an der B-N Bindung beteiligt. Er nannte diese Substanzen Borazene in Anlehnung an die Alkene der organischen Chemie. Nach der heutigen Nomenklatur der Borverbindungen, die von Adams[81], im Auftrage der IUPAC, festgelegt wurde und der der Bor-Stickstoff Verbindungen, die das Komitee der Amerikanischen Chemischen Gesellschaft 1954 vorgeschlagen hat[82)83)], werden trigonale Bor-Stickstoff Verbindungen Aminoborane genannt.

Durch Überlappung des doppelt besetzten p_z-Orbitals des Stickstoffs mit dem unbesetzten p_z-Orbital des Bors kommt es zur Ausbildung einer Doppelbindung zwischen Bor und Stickstoff, die mit einer olefinischen Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung isoelektronisch ist[42].

Die mesomeren Grenzstrukturen



lassen erkennen, daß eine reine B = N Doppelbindung in Aminoboranen unwahrscheinlich ist. Somit ist es besonders bei Bor-Stickstoff Verbindungen üblich, von "Doppelbindungsgrad" oder "ungerader Bindungsordnung" zu sprechen. Der B-N Bindungsgrad bisher vermessener Aminoborane

bewegt sich um 1,5[45)84)] und ist stark abhängig von den Substituenten an Bor und Stickstoff. Eine Gruppe mit + M- oder + I-Effekt bewirkt Bindungsverstärkung, während elektronenziehende Substituenten, besonders am Stickstoff, den Bindungsgrad durch Delokalisierung des freien N-Elektronenpaares senken. Für $(CH_3)_2B\text{-}N(CH_3)_2$ haben Bullen und Clark[85)] einen Bindungsgrad von 1,57 durch Molekülorbitalrechnungen erhalten. Neben der Bindungslänge ist die behinderte Drehbarkeit um die B-N Achse ein Maß für die Bindungsordnung. Die Aktivierungsenthalpie der Rotation liegt bei Alkylaminoboranen zwischen 17 und 24 kcal/Mol[86)]. Eine reine trans-Form von Benzylmethylamino-benzylphenylboran konnte jedoch erst 1970 mit Hilfe kernmagnetischer Resonanzmessungen nachgewiesen werden[86)]. Die freie Drehbarkeit wird in diesem Molekül allerdings hauptsächlich von den voluminösen Substituenten gestört.

Ähnlich vielfältig ist die Bor-Stickstoff "Einfachbindung" in Amin-Boranen (Wiberg: Borazan, analog Alkan). Hierin sind Bor und Stickstoff sp^3-hybridisiert und tetraedrisch umgeben. Das freie Elektronenpaar bildet eine dative Bindung mit einem leeren sp^3-Hybridorbital des Bors:

40)

Der resultierende Bindungsgrad ist kleiner als 1; man

spricht von einer Donor-Acceptor Bindung.
Wiederum ist der B-N Bindungsgrad von den elektronischen Eigenschaften der Substituenten abhängig. Stark elektronenziehende Gruppen am Stickstoff schwächen die B-N Bindung oder können eine Aminboranbildung sogar verhindern. So bilden z. B. einige Silylamine keine Aminborane[43]. Die Stabilität des Aminborans ist also abhängig von der Nucleophilie der Stickstoffbase und der Elektrophilie des Bors.

Mit einem stark elektronenziehenden Substituenten am Bor und einem Elektronendonator am Stickstoff ist es Paetzold und Simson 1966 gelungen, das erste monomere Borimid (Wiberg: Borazin, analog Alkin), C_6F_5-B≡N-$C_6H_3Me_2$, zu isolieren[87].
Über die Natur der Bor-Stickstoff Bindung dieser Verbindungsklasse ist allerdings noch sehr wenig bekannt. Lediglich das Raman-Spektrum deutet eine hohe Bindungsordnung an, während eine lineare Struktur wie in Alkinen sehr fraglich ist.

Genau bekannt sind die Bindungsverhältnisse in Borazinen (Wiberg: Borazol, analog Benzol), die recht gut mit den aromatischen C-C Bindungen in Benzol verglichen werden können. Hier sei aber auf die einschlägige Literatur verwiesen[40)41)42)43)88].

3. VERSUCHSERGEBNISSE UND FOLGERUNGEN

3.1. Reaktionen des $(CF_3S)_2NH$ mit Halogen- und Alkylboranen

3.1.1. Darstellung von Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dichlorboran

Entsprechend den in Kap. 2.1. beschriebenen Darstellungsmethoden für Aminoborane bildet ein sekundäres Amin mit Bortrichlorid ein Addukt, das durch Temperaturerhöhung unter HCl-Entwicklung in ein Aminoboran übergeht.

Nach Zugabe einer stöchiometrischen Menge BCl_3 zu $(CF_3S)_2NH$ ($\underline{1}$) setzt bis 0°C weder eine sichtbare Adduktbildung, noch HCl-Entwicklung ein. Erst bei Raumtemperatur beginnt eine schwache Gasentwicklung. Nach 48 bis 96 Stunden, je nach Reaktionstemperatur und Verdünnung, ist die HCl-Entwicklung beendet und das Amin $\underline{1}$ hat sich vollständig mit BCl_3 zu $\underline{4}$ umgesetzt:

$$\underset{\underline{1}}{(CF_3S)_2NH} + BCl_3 \longrightarrow \underset{\underline{4}}{Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + HCl$$

Neuere Untersuchungen von D.H.R. Barton und Mitarbeitern [89] an dem exakt planaren $(C_6H_5S)_3N$ erhärten die Vermutung, daß Amine mit starkem Elektronenunterschuß am Stickstoff annähernd eben gebaut sind, woraus eine Abschwächung der Nucleophilie resultiert (vgl. Kap. 3.1.2.7.).

Das freie Elektronenpaar des Stickstoffs steht in $\underline{1}$ für die Bildung eines Aminborans mit BCl_3 nicht zur Verfügung. Vergleichbare Phänomene werden in der Literatur genannt[43]:

$(CF_3)_2NH$ reagiert mit Bortrichlorid bzw. Bortribromid bei 0°C zu $Cl_2B\text{-}N(CF_3)_2$ bzw. $Br_2B\text{-}N(CF_3)_2$, die beide dimer sind. Ein Addukt als Zwischenprodukt wird nicht beobachtet[90]. Bortrijodid zersetzt das Amin zu $CF_3N{=}CF_2$, BF_3 und Jod. Die Bis(trifluormethyl)amino-dihalogenborane zerfallen ebenfalls oberhalb Raumtemperatur unter BF_3-Entwicklung[90].

Für Reaktionen schwach basischer Amine mit Borhalogeniden, bei denen kein Addukt gebildet wird, vereinfacht sich die Reaktionsgleichung (vgl. Kap. 2.1.aa)) nach Lockhart[47] zu:

$$R_2N\text{-}H + X\text{-}BY_2 \longrightarrow R_2N\text{-}BY_2 + HX\uparrow$$

Bindungsbildung und Bindungsbruch verlaufen bei diesen Reaktionen synchron oder besser: die Bindungsbildung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.
Bei der Umsetzung von $\underline{1}$ mit BCl_3 zu $\underline{4}$ handelt es sich also um einen synchronen Additions-Eliminierungsmechanismus, bei dem weder am Stickstoff, noch am Bor eine Umhybridisierung stattfindet. Eine solche Reaktion sollte kinetisch kontrolliert sein. In der Tat ändert sich die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Verdünnung. Die besten Ausbeuten in der kürzesten Reaktionszeit lassen sich

ohne Lösungsmittel mit etwa stöchiometrischen Einwaagen erzielen. Dabei muß die Temperatur unter 30°C bleiben, um eine Spaltung der N-S Bindungen durch entstehendes HCl zu vermeiden.

Die Nucleophilie von $\underline{1}$ ist so gering, daß eine weitere Additions-Eliminierungsreaktion mit dem Monoaminoboran $\underline{4}$ unter Bildung von $Cl\text{-}B\left[N(SCF_3)_2\right]_2$ nicht erfolgt. Wird jedoch die Reaktionstemperatur erhöht, spaltet der entstehende Chlorwasserstoff eine N-S Bindung von $\underline{1}$. Intermediär entsteht CF_3SNH_2, das als mäßig starkes Nucleophil mit $\underline{4}$ zu $CF_3SN(H)ClB\text{-}N(SCF_3)_2$ ($\underline{15}$) unter HCl-Abspaltung weiterreagiert:

$$2\ BCl_3 + 3\ \underset{\underline{1}}{HN(SCF_3)_2} \xrightarrow{80^\circ C} \underset{\underline{15}}{CF_3SN(H)ClB\text{-}N(SCF_3)_2} + 3\ HCl + \underset{\underline{4}}{Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + CF_3SCl.$$

Lockhart bezeichnet die Aminoboranbildung ohne Aminboran Zwischenstufe als nucleophile Substitution zweiter Ordnung (S_N2) am Bor und vergleicht diesen Mechanismus mit dem S_N2 an gesättigten Kohlenwasserstoffen[47)91)]. Entsprechend ist nach Lockhart die Aminoboranbildung über ein Aminboran eine nucleophile Substitution erster Ordnung (S_N1)[91)].

Da die Annahmen von Lockhart durch fehlende kinetische Studien wenig gesichert sind, werden in dieser Arbeit die Begriffe Addition und Eliminierung verwendet, die

den elektronischen Besonderheiten des Bor-Stickstoff Systems besser entsprechen[92)93)].

3.1.2. Reaktionen des Bis(trifluormethylmercapto)amino-dichlorborans

3.1.2.1. Thermische Zersetzung und Hydrolyse

Über das thermische Verhalten von Amino-halogenboranen ist wenig bekannt. Für einige Verbindungen dieser Reihe ist lediglich die Temperaturabhängigkeit ihrer Assoziierung untersucht worden[94)]:

$$2\ R_2N\text{-}BX_2 \rightleftharpoons [R_2N\text{-}BX_2]_2$$

Drei Faktoren sind für die Dimerisierung der Aminoborane maßgebend: Mit

a) einem stark elektrophilen Zentrum am Bor

b) einem stark nucleophilen Zentrum am Stickstoff und

c) sterisch kleinen Substituenten

liegt für das einfache, unsubstituierte Aminoboran $H_2B\text{-}NH_2$ die stärkste Tendenz zur Oligomerenbildung vor. Die monomere Verbindung kann lediglich bei tiefer Temperatur massenspektroskopisch nachgewiesen werden[95)]. Entsprechend liegen alle Aminoborane mit räumlich wenig anspruchsvollen Substituenten am Stickstoff bei ca. 70°C dimer oder trimer vor[41)43)].

Bis(trifluormethylmercapto)amino-dichlorboran (4) zeigt bis zu seiner Zersetzungstemperatur keine Dimerisierungs-

tendenz. Da der Cl_2B- -Rest stark elektrophil ist, läßt sich dieses Versuchsergebnis, neben einer sterischen Hinderung durch die CF_3S-Gruppen, mit der schwachen Nucleophilie des Stickstoffs erklären.
Bei einer Temperatur von 130°C zersetzt sich $\underline{\underline{4}}$ in 18 Stunden annähernd vollständig unter Abgabe von BF_3, CF_3SCl und mehreren flüssigen Produkten. Der feste Rückstand, der sowohl Bor als auch Fluor und Stickstoff enthält, ist bemerkenswert stabil gegenüber Säure- und Baseeinwirkung und unlöslich in polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Wie häufig bei der Pyrolyse von Bor-Stickstoff Verbindungen läßt sich die Struktur des Produktes nicht feststellen[96]. Wegen der Vielzahl an Zersetzungsprodukten läuft die Pyrolysereaktion stets unkontrollierbar ab.

Wie alle Borverbindungen mit der Koordinationszahl 3 am Bor, sind die Amino-halogenborane äußerst hydrolyseempfindlich. So reagiert $\underline{\underline{4}}$ schon an der Luft zu Chlorwasserstoff, Borsäure und Bis(trifluormethylmercapto)-amin:

$$\underset{\underline{\underline{4}}}{Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2} \xrightarrow{H_2O} B(OH)_3 + \underset{\underline{\underline{1}}}{(CF_3S)_2NH} + 2\,HCl.$$

An Hand einiger Massenspektren läßt sich allerdings eine Boroxin Bildung verfolgen[97)98)], die wahrscheinlich auf die Einwirkung von feuchter Luft zurückzuführen ist[99].

3.1.2.2. Reaktionen mit Chlorwasserstoff und Chlor

Im Gegensatz zu aliphatischen oder aromatischen sekundären Aminen ist $\underline{1}$ nicht in der Lage, mit HCl ein Ammoniumsalz zu bilden[12]. So läßt sich die für Aminoborane ungewöhnliche Reaktion von $\underline{4}$ mit HCl erklären.
Wirkt Chlorwasserstoff bei 50°C auf $\underline{4}$ ein, so wird zunächst die B-N Bindung gespalten. Der weitere Angriff von HCl erfolgt an der N-S Bindung, so daß die Reaktion nach

$$\underset{\underline{4}}{Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + HCl \rightleftharpoons BCl_3 + (CF_3S)_2NH \xrightarrow{3\ HCl}$$

$$\xrightarrow{3\ HCl} BCl_3 + 2\ CF_3SCl + NH_4Cl$$

abläuft.

Mit Chlor reagiert $\underline{4}$ schon bei -70°C zu einem farblosen Feststoff, der sich bei Erwärmen auf Raumtemperatur unter CF_3SCl-Entwicklung weiter umsetzt. Der Reaktionsablauf läßt im Primärschritt auf eine Addition von Chlor schließen, der bei Erwärmung eine CF_3SCl-Eliminierung folgt:

$$2\ \underset{\underline{4}}{Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + 2\ Cl\text{-}Cl \longrightarrow \left[\left[Cl_3B\text{-}N(Cl)(SCF_3)_2\right]_2\right] \xrightarrow{\Delta}$$

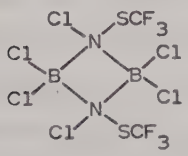
$$\left[Cl_2B\text{-}N(Cl)SCF_3\right]_2 + 2\ CF_3SCl.$$

$$\underline{\underline{26}}$$

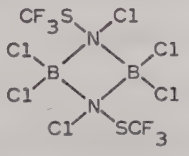
Die Struktur der Übergangsverbindung läßt sich nicht bestimmen. Das Endprodukt ist ein farbloser, schwer sublimierbarer Feststoff, der oberhalb 112°C Chlor und

CF_3SCl abgibt. Nur in stark polaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid löst er sich, ebenfalls unter Chlorentwicklung.

Die spektroskopischen Untersuchungen (siehe Kap. 4) legen als Struktur dieser Verbindung ein dimeres Chlor-trifluormethylmercaptoamino-dichlorboran (Cyclodiborazan) nahe:



und



Seine Unlöslichkeit in unpolaren und mäßig polaren Lösungsmitteln gestattet keine Molekulargewichtsbestimmung, so daß die Molekülgröße dem Massenspektrum entnommen werden muß. Die zwei Banden im ^{19}F - NMR - Spektrum dieses chlorierten Aminoborans lassen sich allerdings nur für die oben beschriebenen Strukturen befriedigend zuordnen.

Außer den Bruchstücken des dimeren Aminoborans zeigt das Massenspektrum für die nicht sublimierte Substanz Peaks der Einheiten $(ClB\text{-}NSCF_3)_n$ mit n = 1 bis 4.

Die Vermutung liegt nahe, daß über das dimere Aminoboran $(Cl_2B\text{-}N(Cl)SCF_3)_2$ durch Chlorabspaltung vier- bis achtgliedrige Ringe mit dreifach koordiniertem Bor und Stickstoff, also Borazine, entstehen. Die Auftrennung und Isolierung der Substanzen ist jedoch nicht gelungen.

Niedenzu und Mitarbeiter diskutieren Boroniumsalze (ähnlich dem dimeren Aminoboran) als Zwischenprodukte bei der Bildung von Borazinen aus Aminoboranen und Bortrichlorid[100].

Das analoge Perchloraminoboran $Cl_2B\text{-}NCl_2$, das Haasnoot und Mitarbeiter kürzlich isoliert haben[101], ist im Gegensatz zu $(Cl_2B\text{-}N(Cl)SCF_3)_2$ monomer, zersetzt sich jedoch oberhalb $-10^{\circ}C$ spontan zu Perchlorborazin $(ClB\text{-}NCl)_3$[102].

3.1.2.3. Substituentenaustauschreaktionen mit Borhalogeniden, $B(SCF_3)_3$ und $Hg(SCF_3)_2$

Verschiedene Borhalogenide reagieren miteinander unter Bildung gemischter Halogenborane

$$BX_3 + BY_3 \rightleftharpoons BX_2Y + BXY_2 .$$

Bei dem Versuch, die Produkte durch Fraktionierung zu trennen, lagern sie sich wieder in die Ausgangsverbindungen um. Der Mechanismus dieser Gleichgewichtsreaktionen ist an anderer Stelle ausführlich diskutiert worden[23].

Alkylfluorborane reagieren mit Bortrichlorid zu den gemischten Alkylchlorfluorboranen, die sich während der Destillation in Bortrifluorid und das Alkylchlorboran umlagern[104)105)106].

Durch Umsetzung eines schwer flüchtigen Borhalogenids

mit $\underline{4}$ sollte es ebenfalls zu einem Halogenaustausch unter BCl_3 Entwicklung kommen (vgl. Kap. 2.1.bd)). Tatsächlich reagiert Bortribromid mit $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ bei 60°C zu $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

$$3\,Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2 \;(\underline{4}) + 2\,BBr_3 \rightleftharpoons 3\,Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2\;(\underline{5}) + 2\,BCl_3$$

(Reaktionen des $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ siehe Kap. 3.2.2.). Spektroskopisch läßt sich in diesem Reaktionsgemisch auch die gemischt substituierte Verbindung $BrClB\text{-}N(SCF_3)_2$ nachweisen. In Analogie zu den gemischten Halogenboranen (ausgenommen $BBrJ_2$ und BBr_2J[107]) ist diese Verbindung nicht rein isolierbar.

Unübersichtlicher verläuft die Umsetzung von $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ mit Bortrijodid. Bei Raumtemperatur findet keine BCl_3 - Entwicklung statt. Erhöhung der Reaktionstemperatur bewirkt lediglich Zersetzung in Jod und Bortrifluorid. Anzeichen für einen Halogenaustausch am Bor sind nicht zu beobachten.

Nach früheren Beobachtungen verhält sich Tris(trifluormethylmercapto)boran wie ein Borhalogenid, indem es gemischte Mercapto-halogenborane durch Substituentenaustausch bildet[23)108)]. Während die Mercapto-bromborane in jedem Mischungsverhältnis entstehen, liegt das Gleichgewicht der entsprechenden Chlorborane auf der Seite des Monomercapto-dichlorborans. Ein Chloratom des Bortrichlorids wird spontan durch CF_3S- ersetzt, während

sich $ClB(SCF_3)_2$ nur langsam bildet. Somit ist es nicht verwunderlich, daß mit $B(SCF_3)_3$ lediglich ein Chloratom des $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ durch CF_3S- substituiert wird.

$$2\ B(SCF_3)_3 + 3\ Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2 \rightleftharpoons 3\ \underset{\underline{\underline{4}}}{\overset{CF_3S}{\overset{Cl}{}}\!\!>\!B\text{-}N(SCF_3)_2} +$$

$$+\quad ClB(SCF_3)_2 + Cl_2BSCF_3 \rightleftharpoons \underset{\underline{\underline{6}}}{\overset{CF_3S}{\overset{CF_3S}{}}\!\!>\!B\text{-}N(SCF_3)_2} + 2\ BCl_3$$

In präparativem Maßstab läßt sich diese Darstellungsmethode nicht durchführen, da unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung der Ausgangsverbindungen nach Aussage des ^{19}F-Kernresonanzspektrums alle sieben Reaktionspartner in unterschiedlicher Ausbeute entstehen.

Eine weitere Möglichkeit, durch Substitution der Chloratome in $\underline{\underline{4}}$ zu dem Tetrakis(trifluormethylmercapto)aminoboran zu gelangen, besteht in der Umsetzung mit $Hg(SCF_3)_2$. Wie aus früheren Untersuchungen bekannt ist, reagiert $Hg(SCF_3)_2$ mit Bortrichlorid und Bortribromid nach

$$2\ Hg(SCF_3)_2 + BCl_3 \longrightarrow HgCl_2 + 2\ CF_3SBCl_2 + Hg(SCF_3)_2$$

bzw.

$$3\ Hg(SCF_3)_2 + BBr_3 \longrightarrow 3\ CF_3SHgBr + B(SCF_3)_3$$ 23)108).

Entsprechend verläuft die Umsetzung mit dem Amino-dichlorboran nur unvollständig.

$$2\ Hg(SCF_3)_2 + \underset{\underline{\underline{4}}}{Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2} \longrightarrow \underset{\underline{\underline{12}}}{\overset{CF_3S}{\overset{Cl}{}}\!\!>\!B\text{-}N(SCF_3)_2} +$$

$$+\ Hg(SCF_3)_2 + CF_3SHgCl.$$

$(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ läßt sich im ^{19}F-NMR-Spektrum nicht nachweisen. Auch diese Methode ist nicht geeignet, $CF_3S(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$ in präparativen Mengen zu isolieren. Das gemischte Amino-chlor-mercaptoboran zersetzt sich oberhalb Raumtemperatur unter $S{=}CF_2$ Abspaltung. Aus diesem Grund scheidet eine destillative Trennung von den anderen Reaktionsprodukten aus. Durch mehrmalige fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle läßt sich lediglich eine Anreicherung erzielen, die spektroskopische Untersuchungen gestattet.

3.1.2.4. Darstellung von $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$

Zur Darstellung von Alkylaminoboranen $(R_2N\text{-}BH_2)_n$ wird vorwiegend das Ammoniumchlorid eines sekundären Amins mit Natrium- oder Lithiumborhydrid umgesetzt.
Für die Synthese von $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ scheidet diese Methode aus, da das Amin $\underline{1}$ mit HCl kein entsprechendes Ammoniumsalz bildet, sondern unter CF_3SCl-Abspaltung reagiert.
Als weitere Reaktionsmöglichkeit steht die Substitution der Cl-Atome in $\underline{4}$ durch Wasserstoff mit einem Metallhydrid offen.
In einer Pentansuspension findet weder mit NaH noch mit $NaBH_4$ eine Reaktion statt. Die Ausgangsverbindungen werden unverändert zurückgewonnen. $\underline{4}$ reagiert jedoch in einer exothermen Reaktion ohne Lösungsmittel bei 0^oC mit $LiBH_4$. Als leichtflüchtige Fraktion läßt sich

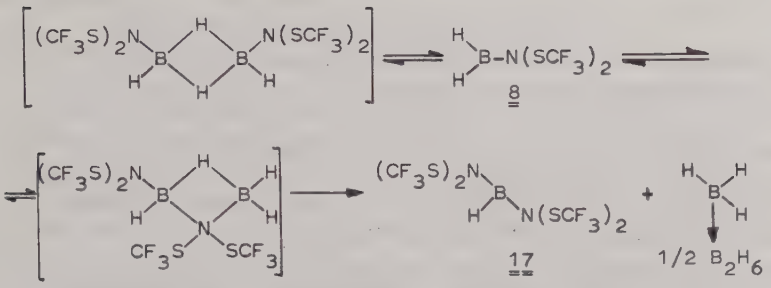
Diboran sofort aus der Reaktionszone abpumpen. Das entstandene $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (8) wird ebenfalls schnell aus dem Reaktionskolben entfernt, um eine weitere Reaktion mit $LiBH_4$ zu verhindern.
$H\text{-}B\left[N(SCF_3)_2\right]_2$ bleibt schließlich als schwerflüchtige Flüssigkeit zurück und wird durch Kondensation von Falle zu Falle im Hochvakuum gereinigt.

$$2\ LiBH_4 + \underset{4}{Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2} \longrightarrow 2\ LiCl + \underset{8}{H_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + B_2H_6$$

Überraschenderweise erweist sich 8 sofort nach seiner Synthese als monomeres Aminoboran, wie aus Molekulargewichtsbestimmungen und dem Infrarotspektrum eindeutig hervorgeht.

Bis auf wenige Ausnahmen sind alle bekannten Aminoborane $H_2B\text{-}NR_2$ oligomer[37)41)95)109)]. Für $H_2B\text{-}NH_2$ gibt es lediglich massenspektroskopische Hinweise[95)]. Ein $H_2B\text{-}NS_7$ kann nur durch Adduktbildung mit Tetrahydrofuran oder Pyridin stabilisiert werden[110)], während Mikhailov für $H_2B\text{-}N(C_6H_5)(CH_2C_6H_5)$ bei tiefer Temperatur die monomere Struktur angibt[111)].
Die stets eintretende Dimerisierung zu einem Cycloaminoboran (Cycloborazan) wird bei 8 nicht beobachtet.
Statt dessen weisen insbesondere die Thermolyseprodukte auf eine andere Dimerisierungsreaktion hin, die in

ähnlicher Weise schon von Keller[112] und Burg[113] beobachtet wurde.



BH_3 dimerisiert sofort zu Diboran. Als stabiles Umlagerungsprodukt läßt sich 17 isolieren.

Mit Hilfe der Protonen- und ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie gelingt der Nachweis der Übergangszustände nur unbefriedigend, da durch die großen ^{1}H - ^{11}B-Kopplungskonstanten, unter Mitwirkung des ^{14}N Quadrupolmomentes und möglicher ^{19}F Wechselwirkung, starke Linienverbreiterung auftritt (Halbwertsbreite bis 300 Hz!), die mit dem zur Verfügung stehenden Spektrometer nicht entkoppelt werden kann.

Der Nachweis von 8 im Massenspektrum gelingt nur unvollkommen, da stets 17 gebildet wird, dessen Abbaumuster den Molekülpeak von 8 verdeckt.

3.1.2.5. Versuche zur Darstellung von Tris-bis(trifluormethylmercapto)-amino-boran

Wie in Kap. 2.2. beschrieben, wirken sich elektronenziehende Substituenten lockernd auf die B-N Bindung aus[39)85)116)]. Der Grad der elektronenziehenden Wirkung einer Gruppe läßt sich optimal an einem Triaminoboran nachweisen, da hier störende Zweitsubstituenteneffekte ausgeschlossen sind. In dieser Hinsicht wären für $B[N(SCF_3)_2]_3$ (29) besonders interessante Ergebnisse zu erwarten, von denen möglicherweise Rückschlüsse auf die Elektrophilie von 1 gezogen werden können.

Wie in Kapitel 3.1.2.1. erwähnt, läßt sich 29 nicht durch Umsetzung von $(CF_3S)_2NH$ mit $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ erhalten. $(CF_3S)_3N$ reagiert ebenfalls nicht mit 4 oder 5 zu 29. Die Reaktion von $(CF_3S)_2NH\cdot NC_5H_5$ mit Bortribromid führt lediglich zum Austausch der Base:

$$(CF_3S)_2NH\cdot NC_5H_5 + BBr_3 \longrightarrow (CF_3S)_2NH + Br_3B\cdot NC_5H_5.$$

Eine weitere Möglichkeit, zu Triaminoboranen zu gelangen, ist die Umsetzung von Metallamiden mit Bortrichlorid (vgl. Kap. 2.1. ac) und ad)).

Metallierungen des $(CF_3S)_2NH$ sind bisher ergebnislos verlaufen[117)], lediglich eine Silylierung mit Trimethylchlorsilan ist bekannt[118)].

Eine Stannylierung von 1 ist nur in beschränktem Umfang möglich, da die Produkte sich während der Reinigung

durch Hochvakuumdestillation zersetzen. Für eine Reaktion mit Bortrichlorid zu $B[N(SCF_3)_2]_3$ ist das entstehende Produktgemisch ungeeignet.

Bei Aminolysereaktionen der Borhalogenide sind die Lithiumamide den Silanen, Germanen und Stannanen vorzuziehen, da das entstehende Lithiumchlorid leicht von dem Reaktionsgemisch abzutrennen ist. Ein weiterer Vorteil ist die leichte Darstellung der Lithiumamide aus Butyllithium und dem Amin. Schließlich ist ihre gute Reaktivität gegenüber Borhalogeniden ausschlaggebend für die Wahl der Lithiumsalze zur Darstellung von Aminoboranen mit schwach basischen Aminkomponenten.

Während z.B. $H\text{-}N(SiCl_3)_2$ nicht mit Bortrichlorid reagiert, bildet $Li\text{-}N(SiCl_3)_2$ mit BCl_3 bei $-20^{\circ}C$ das Monoaminoboran und bei $+35^{\circ}C$ das Bisaminoboran[67].

$Li\text{-}N{=}C(CF_3)_2$, ein perfluororganisches Lithiumamid, reagiert mit Borhalogeniden glatt zu $B[N{=}C(CF_3)_2]_3$[119)120].

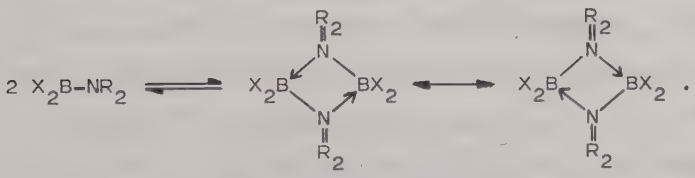
N-Butyllithium reagiert in Pentan bei $-78^{\circ}C$ mit $(CF_3S)_2NH$ zu einem farblosen Salz, das sich bei Erwärmung auf Zimmertemperatur unter Zersetzung braun färbt. Als Zersetzungsprodukte lassen sich neben $(CF_3S)_2NH$ und $(CF_3S)_3N$ auch einige schwerflüchtige Substanzen wie $CF_3SN{=}C(F)\text{-}SSCF_3$ (31) und $CF_3SN{=}C(F)\text{-}S\text{-}N(SCF_3)_2$ (32) sowie LiF nachweisen. Die Amidbildung verläuft offensichtlich nicht nur unter Butanabspaltung:

$$\underset{1}{(CF_3S)_2NH} + Li\text{-}C_4H_9 \xrightarrow{z.Teil} \underset{30}{(CF_3S)_2NLi} + C_4H_{10}.$$

Das elektophile Lithium greift an der elektronenreichsten Stelle des Moleküls an. Bei Alkylaminen ist das der Stickstoff mit seinem freien Elektronenpaar.
Da dem Stickstoff in $(CF_3S)_2NH$ das Elektronenpaar nicht zur Verfügung steht (wahrscheinlich bildet es $(p \rightarrow d)_\pi$ Bindungen mit den Schwefelatomen), kann der Angriff des Lithiums auch am Fluor und Schwefel erfolgen. Nur so lassen sich die flüssigen Reaktionsprodukte (s.o.) erklären. Ein mechanistisch eindeutiger Reaktionsverlauf läßt sich jedoch nicht nachvollziehen, da die Anzahl der Reaktionsprodukte zu groß und ihre Identifizierung schwierig ist. Sicher ist lediglich, daß intermediär das erwartete Lithiumamid entsteht, da eine Reaktion der Pentansuspension mit Bortrichlorid neben einer Anzahl anderer Produkte zu $B\left[N(SCF_3)_2\right]_3$ führt, wie das Massenspektrum beweist. Eine Trennung der Substanzen ist weder durch Destillation, noch durch chromatographische Methoden möglich. Neben dem gesuchten Triaminoboran werden die gemischten Triaminoborane $CF_3SN(H)B\left[N(SCF_3)_2\right]_2$, $(CF_3SN(H))_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ ($\underline{\underline{10}}$) und $B(NHSCF_3)_3$ ($\underline{\underline{20}}$) spektroskopisch in dem Produktgemisch nachgewiesen, die auf die Existenz von $Li\text{-}N(H)SCF_3$ hindeuten.

3.1.2.6. Adduktbildung des Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dichlorborans mit Trimethylamin und Pyridin

Mono(alkylamino)borane, in denen die sterische Hinderung gering ist, bilden stabile cyclische Addukte (Cycloborazane), indem sie oligomerisieren[43]:

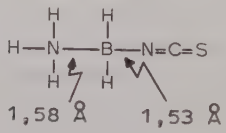


Lineare Addukte von Aminoboranen mit Lewis-Basen sind weniger häufig, da die Elektrophilie des Boratoms durch den Aminoboran Stickstoff stark geschwächt ist. Lediglich von einigen Alkylamino-dichlorboranen sind Pyridinaddukte bekannt und untersucht[121].

Mit oder ohne Lösungsmittel reagiert $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ mit starken Lewis-Basen wie Pyridin und Trimethylamin bei tiefer Temperatur zu 1 : 1 Addukten. Bemerkenswert ist die thermische Stabilität der Verbindungen, die sich bei 80 bzw. 100°C sublimieren lassen. An der Luft hydrolysieren die gut ausgebildeten Kristalle jedoch langsam. Im Massenspektrometer dissoziieren die Addukte in das Aminoboran und das tertiäre Amin. Diese Dissoziation führt auch unter Luftausschluß zur langsamen Zersetzung.

3.1.2.7. Molekülstruktur von $(CF_3S)_2N\text{-}BCl_2\cdot N(CH_3)_3$

Über die Molekülstruktur von Aminoboranen ist wenig bekannt. Aus Infrarot- und Ramanspektren lassen sich die Bindungsabstände und -winkel nur unter großem Aufwand und dazu häufig ungenau bestimmen. Die Strukturen von zehn Aminoboranen sind bislang röntgenkristallographisch oder durch Elektronenbeugung untersucht worden. Interessant ist ein Vergleich der Bor-Stickstoff Bindungslängen[122)-128)]. So wird die kürzeste B-N Bindung für $Cl_2B\text{-}N(CH_3)_2$ mit 1,379 Å angegeben[122)]. Ein guter Mittelwert der Aminoboran B-N Bindungslänge ist 1,42 Å z.B. für $(CH_3)_2B\text{-}N(CH_3)_3$[123)] und das Triaminoboran $B(N(H)\text{-}NMe_2)_3$[124)], während der Bor-Stickstoff Abstand in $F_2B\text{-}N(SiH_3)_2$ mit 1,485 Å recht groß ist[128)]. Interessante B-N Bindungslängen hat Lipscomb für ein Ammoniak-Isothiocyanatoboran gefunden[129)]:



Während die Aminoboran B-N Bindung mit 1,53 Å stark aufgeweitet ist, liegt die Aminboran B-N Bindungslänge in dem erwarteten Bereich von 1,53 bis 1,64 Å[40)130)-133)]. Berechnungen von Niedenzu[40)] und Pauling[134)135)] ergeben eine Bindungslänge für die B-N Einfachbindung (die Summe

der Tetraederradien für kovalente Bindungen von Bor und Stickstoff) von ca. 1,58 Å und für die B=N Doppelbindung von 1,36 Å. Entsprechend liegt der Bindungsabstand in Borazin mit 1,44 Å dazwischen [88]. Bislang konnten jedoch Bindungslängen unter 1,379 Å noch nicht nachgewiesen werden, so daß Vergleiche mit den isosteren C-C Bindungen nur bedingt angestellt werden können.
Die Bindungswinkel der untersuchten Aminoborane bestätigen für diese Verbindungsklasse trigonal planare, sp^2 hybridisierte Bor- und Stickstoffatome.
Von dem kristallinen $(CF_3S)_2N\text{-}BCl_2\cdot NMe_3$ ist es gelungen, die Molekülstruktur röntgenographisch zu bestimmen (vgl. Abb. 3.1. und das Stereobild Abb. 5.21b) Die Abstände und Winkel werden wegen starker thermischer Bewegungen nur auf drei Stellen angegeben.
Auffallend sind die extrem langen B-N Bindungen von 1,56 bzw. 1,63 Å, während die planare Anordnung der B-N1=S_2 Gruppe nicht überrascht. Da jedoch das Boratom tetraedrisch von C1-1, C1-2, N1 und N2 umgeben ist, kann eine $(B \leftarrow N1)_\pi$ Bindungsverstärkung nahezu ausgeschlossen werden. Nach Pauling[134] berechnet sich für die hier gefundene Aminoboran B-N Bindung ein Doppelbindungscharakter von maximal 9,1 %. Somit muß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs mit den leeren d-Orbitalen des Schwefels in Wechselwirkung treten $(N1 \rightarrow S)_\pi$. Mit den gefundenen S-N Bindungslängen von 1,68 Å läßt sich

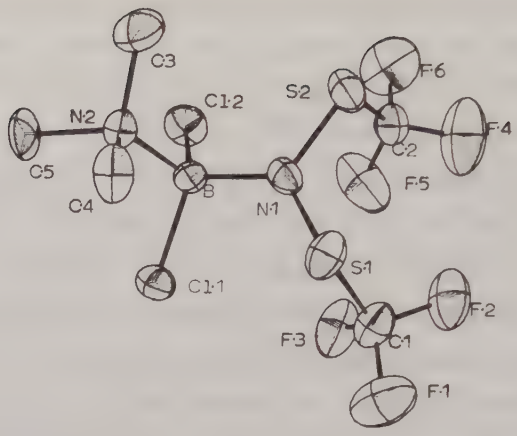


Abbildung 3.1.
Molekülstruktur von $(CH_3)_3N{\cdot}Cl_2B{-}N(SCF_3)_2$ (21)

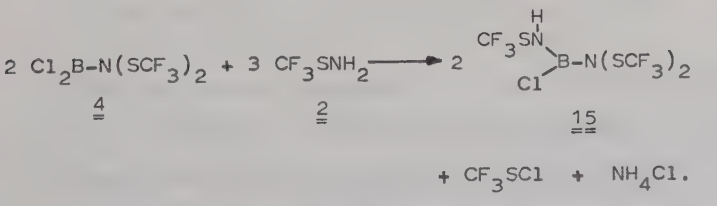
Tab. 3.1. Bindungslängen und -winkel in 21

Atome	Abstand [Å]	Atome	Winkel [grd.]
B - N1	1,56	C1-1 - B - C1-2	109
B - N2	1,63	C1-1 - B - N1	110
B - C1-1	1,83	C1-1 - B - N2	107
B - C1-2	1,84	C1-2 - B - N1	110
N1 - S1	1,68	C1-2 - B - N2	109
N1 - S2	1,68	N1 - B - N2	112
S1 - C1	1,83	B - N1 - S1	121
S2 - C2	1,76	B - N1 - S2	120
C1 - F1	1,31	S1 - N1 - S2	117
C1 - F2	1,32	N1 - S1 - C1	104
C1 - F3	1,27	N1 - S2 - C2	102
C2 - F4	1,26		
C2 - F5	1,27		
C2 - F6	1,32		
N2 - C3	1,46		
N2 - C4	1,47		
N2 - C5	1,54		

nach Pauling[134] sowie nach Schomaker und Stevenson[136] ein Doppelbindungsanteil von ca. 33 % berechnen, der, obwohl etwas zu groß, die dative $(N \rightarrow S)_{\pi}$ Bindung ausgezeichnet bestätigt und in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Barton steht[89].
Weitere Informationen lassen sich aus den Infrarot- Raman- und Kernresonanzspektren entnehmen (siehe Kap. 4.). Die großen Schwingungsellipsoide der Fluoratome zeigen deren besonders starke thermische Bewegungen, während die Schwingungsamplituden des Boratoms und der Stickstoffe klein sind.

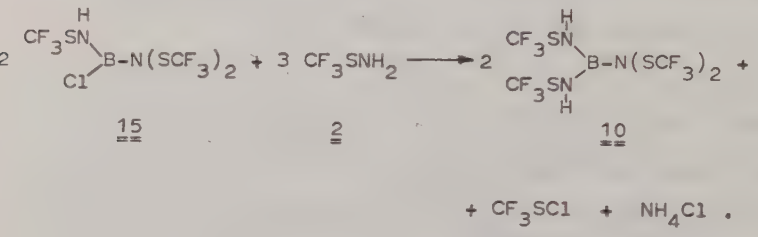
3.1.2.8. Darstellung gemischter Bis- und Triaminoborane

$Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ reagiert mit Aminen nicht nur unter Adduktbildung. Mit dem primären Amin CF_3SNH_2 bildet sich in einer stöchiometrischen Umsetzung N,N-bis(trifluormethylmercapto)amino-N'-trifluormethylmercaptoamino--chlorboran ($\underline{\underline{15}}$):



Eine CF_3S-Gruppe am Stickstoff in $\underline{\underline{2}}$ vermag das freie Elektronenpaar nicht so stark zu delokalisieren, daß die Nucleophilie des Amins wesentlich geschwächt wird. Somit

gelingt mit CF_3SNH_2 auch die Substitution des letzten Chloratoms in 15 zum Bis(trifluormethylmercaptoamino)-bis(trifluormercapto)aminoboran (10)



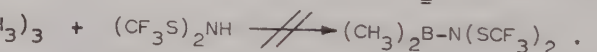
15 2 10

+ CF_3SCl + NH_4Cl .

3.1.3. Umsetzungen von $(CF_3S)_2NH$ mit weiteren Halogen- und Alkylboranen

Während $(CF_3S)_2NH$ glatt mit Bortrichlorid bei Zimmertemperatur reagiert, tritt bis zur Zersetzungstemperatur des Amins keine Reaktion mit Bortrifluorid bzw. Trimethylboran ein

bzw.



Die Lewis-Azidität der Borverbindungen steigt von BMe_3 über BF_3 und BCl_3 nach BBr_3 an[43)137)]. Dementsprechend setzt sich BBr_3 unter HBr Entwicklung bei Zimmertemperatur mit 1 um. Selbst bei tiefen Temperaturen verläuft die Reaktion unübersichtlich, da der entstehende Bromwasserstoff sofort die N-S Bindung in 1 zu NH_4Br und

CF_3SBr spaltet:

$$3\ BBr_3 + 4\ (CF_3S)_2NH \longrightarrow 3\ Br_2B\text{-}N(SCF_3) + NH_4Br + 2\ CF_3SBr\ .$$

$$\underline{1} \qquad\qquad \underline{5}$$

Die Ausbeuten an $\underline{5}$ sind dementsprechend gering, so daß als Syntheseweg für das Amino-dibromboran die in Kapitel 3.2.1. beschriebene Reaktion vorzuziehen ist.
Das Bisamino-bromboran $BrB\left[N(SCF_3)_2\right]_2$ entsteht bei dieser Umsetzung nicht.
Besser werden die Ausbeuten an Aminoboran, wenn statt des stark aziden BBr_3, gemischte Alkylbromborane zur Reaktion gebracht werden[43)137)]. So reagiert Dimethylbromboran mit $\underline{1}$ selektiv zu Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dimethylboran ($\underline{9}$), einer äußerst Sauerstoff- und hydrolyseempfindlichen Flüssigkeit:

$$3\ Me_2BBr + 4\ (CF_3S)_2NH \xrightarrow{35^oC} 3\ Me_2B\text{-}N(SCF_3)_2 + NH_4Br + 2\ CF_3SBr\ .$$

$$\underline{1} \qquad\qquad \underline{9}$$

3.2. Reaktionen des $(CF_3S)_3N$ mit Borhalogeniden

3.2.1. Darstellung von Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dibromboran

In einer stöchiometrischen Umsetzung reagiert $(CF_3S)_3N$ (3) mit Bortribromid bei 60°C in guter Ausbeute zu $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und CF_3SBr:

$$\underset{\underline{3}}{(CF_3S)_3N} + BBr_3 \xrightarrow{60^\circ C} \underset{\underline{5}}{Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + CF_3SBr \,.$$

Diese Reaktion eines tertiären Amins mit Bortribromid stellt einen Sonderfall dar, da tertiäre Amine mit Bortrihalogeniden ausschließlich zu einem Aminboran reagieren:

$$NR_3 + BX_3 \longrightarrow X_3B \cdot NR_3 \,,$$

R = Alkyl oder Phenyl

das recht stabil gegenüber R-X Abspaltung ist.

Wie oben erwähnt, läßt sich die CF_3S-Gruppe am Stickstoff leicht substituieren oder eliminieren[21], obwohl die N-S Bindung durch partielle $(p \rightarrow d)_\pi$ Überlappung verstärkt wird. Aus diesem Grund sollte die N-S Bindung über den rechnerischen Einfachbindungsgrad nicht wesentlich hinausgehen (vgl. Kap. 3.1.2.7. und 4.).
Im Tris(trifluormethylmercapto)amin ist die N-S Bindung so stark, bzw. die Nucleophilie des Stickstoffs so schwach, daß mit einem mäßig starken Elektrophil keine

Reaktion eintritt. Entsprechend reagiert $(CF_3S)_3N$ nicht mit $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ unter CF_3SBr Abspaltung:

$$\underset{\underline{5}}{Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + \underset{\underline{3}}{(CF_3S)_3N} \not\longrightarrow Br\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2 \ .$$

Selbst Bortrijodid, das als äußerst starke Lewis-Säure gilt[43)138)139)], reagiert mit $(CF_3S)_3N$ nicht unter Eliminierung von CF_3SJ oder CF_3SSCF_3

$$2\ BJ_3 + 2\ \underset{\underline{3}}{(CF_3S)_3N} \xrightarrow{40\,^{\circ}C} \not\longrightarrow J_2B\text{-}N(SCF_3)_2 + CF_3SSCF_3 + J_2 \ .$$

Bei höherer Reaktionstemperatur wird lediglich Zersetzung unter Jodabspaltung beobachtet.

Somit liegt es nahe, daß BJ_3, entsprechend den Untersuchungen von Davies und Mooney[140)], eine schwächere Lewis-Säure ist als Bortribromid.

Da BCl_3 mit $(CF_3S)_3N$ nur langsam unter Rückfluß zu $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$, BF_3 und BMe_3 jedoch nicht reagieren, kann gegenüber Trifluormethylmercaptoaminen ein Anstieg der Azidität in der Reihe

$$BMe_3,\ BF_3 < BJ_3 < BCl_3 < BBr_3$$

angenommen werden.

3.2.2. Reaktionen des Bis(trifluormethylmercapto)-amino-dibromborans

3.2.2.1. Synthese von Tetrakis(trifluormethylmercapto)-aminoboran

Wie früher beschrieben[23], reagiert Bortrichlorid mit Bis(trifluormethylmercapto)quecksilber nicht zu $(CF_3S)_3B$, während Tris(trifluormethylmercapto)boran durch Umsetzung von $(CF_3S)_2Hg$ mit BBr_3 gewonnen werden kann.
Entsprechend verhalten sich Amino-chlorborane und Amino-bromborane gegenüber $(CF_3S)_2Hg$ (vgl. Kap. 3.1.2.3.).
$Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ reagiert bei 0°C mit dem Quecksilbersalz nach

$$\underset{\underline{5}}{Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + 2\ Hg(SCF_3)_2 \longrightarrow \underset{\underline{6}}{(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + 2\ CF_3SHgBr$$

zu einer farblosen, stark hydrolyse- und temperatur-empfindlichen Flüssigkeit.

Es bestätigt sich also die Reaktivitätszunahme in der Reihe B-N < B-Cl < B-S < B-Br , die Cragg und Lappert formulieren[141], in der Weise, daß wohl Brom durch Schwefel, kaum aber Chlor durch Schwefel ausgetauscht wird. Eine Substitution von Stickstoff durch Schwefel ist nicht durchführbar.

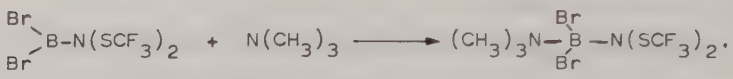
Die Rotation um die B-N Bindungsachse in Alkyl-

und Arylaminoboranen ist durch den B⇇N Doppelbindungsanteil behindert. Die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^{\neq}$ der Rotation liegt nach NMR-spektroskopischen Untersuchungen zwischen 17 und 24 kcal/Mol[39)86)142)-146)]. Die Größe der Rotationsbarriere ist von der Natur der Substituenten am Aminoboran abhängig. Stark elektronegative Gruppen an Bor und Stickstoff delokalisieren die Elektronen der $(N \rightleftharpoons B)_{\pi}$ Bindung und senken die Rotationsbarriere.

Dieser Erklärung folgend, sollte die B-N Bindung in $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ sehr stark geschwächt, nahezu eine Einfachbindung sein und somit leicht rotieren können. Tatsächlich zeigt das ^{19}F-NMR Spektrum für 6 zwei Heptetts, die von den sechs Fluoratomen der Gruppierung $-B(SCF_3)_2$ bzw. von der Umgebung des Stickstoffs $-N(SCF_3)_2$ herrühren, wie Entkopplungsversuche zeigen. Somit ist eine starre, planare Struktur für 6 auszuschließen, da sich ein anderes Kopplungsmuster ergäbe. Neben der freien Rotation steht eine um 90° gedrehte Konformation des Moleküls mit dem ^{19}F-NMR Spektrum in Einklang. Beide Strukturmöglichkeiten verdeutlichen den äußerst geringen Doppelbindungsanteil der B-N Bindung, der durch die Lage der B-N Valenzschwingung im Infrarotspektrum (vgl. Kap. 4.1.) untermauert wird.

3.2.2.2. Adduktbildung des $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

In einer glatten Umsetzung reagiert $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (5) mit Trimethylamin bei -30°C zu einem stabilen Addukt



5 22

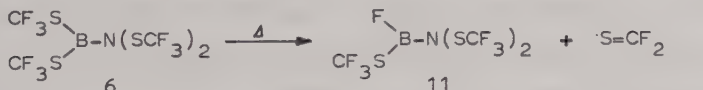
Gegenüber dem Amino-dichlorboran-Aminaddukt ist die Bor-Stickstoff Bindung (B-N2) in 22 nicht so schwach und dissoziiert erst in der Wärme, so daß im Massenspektrometer der Molekülpeak beobachtet wird. Etwa gleich stark treten die Bruchstücke $Me_3N\text{-}BBr_2^+$ und $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2^+$ auf, so daß annähernd gleiche Bor-Stickstoff Bindungsstärken angenommen werden können.

3.2.3. Thermische Zersetzung von $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

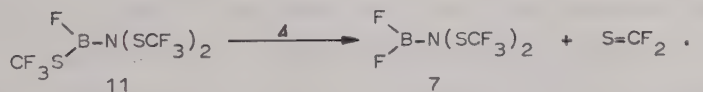
Am Tris(trifluormethylmercapto)boran konnte erstmals die thermische Labilität der $>B\text{-}S\text{-}CF_3$ Gruppierung beobachtet werden[23)108)]. Analog der Zersetzung fluoraliphatischer Borane[147)-153)] und des Tris(trifluormethoxy)borans[154) 155)], greift Fluor nucleophil das Boratom unter Ausbildung von $>B\text{-}F$ an:

Eine intramolekulare Eliminierung liegt nahe, da die entsprechende Zersetzung sogar bei dem sterisch anspruchsvollen Addukt $Me_3N{\cdot}B(SCF_3)_3$ beobachtet wird[108], in dem das Boratom ein Elektronenoktett erreicht[156].

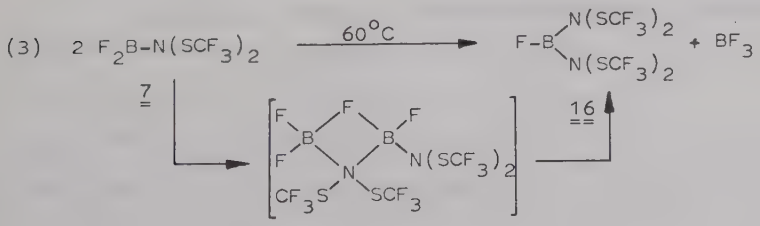
Während bei der Zersetzung des $B(SCF_3)_3$ keine Zwischenprodukte $F\text{-}B(SCF_3)_2$ und $F_2B\text{-}SCF_3$ nachgewiesen werden können, verläuft die thermische $S{=}CF_2$ Abspaltung des $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ in zwei Teilschritten

(1) 

und

(2) 

Das Zwischenprodukt läßt sich spektroskopisch untersuchen, zersetzt sich jedoch bei dem Versuch, es in Substanz zu isolieren nach Gl.(2).
Überraschenderweise ist das Produkt 7 ebenfalls thermisch instabil und lagert sich unter Disproportionierung oberhalb 60°C um

(3) 

Eine Disproportionierung zu dem Triaminoboran 29, wie sie Greenwood und Mitarbeiter beschreiben[74], wird nicht beobachtet. Als Übergangszustand in Reaktion (3) muß ein cyclisch dimeres Aminoboran angenommen werden, da Amino-difluorborane wegen der geringen sterischen Abschirmung des Boratoms allgemein leicht dimerisieren[73] (vgl. $H_2B\text{-}NR_2$). In dem Bisaminoboran 16 ist das Boratom wesentlich stärker durch die zwei $(CF_3S)_2N$ -Gruppen abgeschirmt, so daß sich ein dimerer Übergangszustand, der zur weiteren Disproportionierung führen würde, nicht bilden kann. Somit ist 16 das stabile Endprodukt der thermischen Zersetzung von 6.

Durch Adduktbildung ist es, wie bei dem Tris(mercapto)boran nicht möglich, 6 zu stabilisieren. Mit Trimethylamin bildet sich zwar bei -30°C in Pentan ein farbloses Addukt[156]

$$\underset{\underline{6}}{(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2} + NMe_3 \longrightarrow Me_3N\text{-}\underset{\displaystyle SCF_3}{\overset{\displaystyle SCF_3}{B}}\text{-}N(SCF_3)_2 ,$$

das sich jedoch schon bei Raumtemperatur ohne Lösungsmittel rasch unter Bildung einer hochviskosen Flüssigkeit zersetzt. Eine Identifizierung ist daher unmöglich.

3.3. Reaktionen des CF_3SNH_2 mit Halogen- und Alkylboranen

3.3.1. Darstellung der Trifluormethylmercapto-amino-chlorborane

Die Umsetzung primärer Amine mit Borhalogeniden führt unter HX Abspaltung zu Monoalkylaminoboranen (vgl. Kap. 2.1. aa)), zumeist über ein Aminboran als Zwischenprodukt.

Trifluormethylmercaptoamin (2) reagiert mit Bortrichlorid entsprechend zu $Cl_2B\text{-}N(H)SCF_3$ (18). Ein Addukt $CF_3SNH_2 \cdot BCl_3$ wird nicht beobachtet, statt dessen reagiert intermediär gebildetes Ammoniak nicht nur mit dem entstehenden HCl zu NH_4Cl, sondern auch mit Bortrichlorid zu $H_3N \cdot BCl_3$

$$4\ BCl_3 + 5\ \underset{2}{CF_3SNH_2} \xrightarrow[\text{Pentan}]{-30^\circ C} \underset{18}{3\ Cl_2B\text{-}\overset{H}{N}SCF_3} + NH_4Cl + H_3N \cdot BCl_3 + 2\ CF_3SCl\ .$$

Bei einer Reaktionstemperatur von $-50^\circ C$ kann HCl abgepumpt werden.

Im Vergleich des CF_3SNH_2 mit $(CF_3S)_2NH$ fällt die wesentlich stärkere Lewis-Basizität des Mono(mercapto)-amins auf, das schon bei tiefen Temperaturen und in Verdünnung spontan mit Bortrichlorid reagiert.

Entsprechend den Umsetzungen von CF_3SNH_2 mit $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (siehe Kap. 3.1.2.8.) führen die Reaktionen von BCl_3 mit

einem Überschuß an CF_3SNH_2 zu den Bis- und Triamino-boranen:

$$BCl_3 + 3\ CF_3SNH_2 \longrightarrow Cl\text{-}B(\overset{H}{N}SCF_3)_2 + NH_4Cl + CF_3SCl$$
$$\underline{\underline{2}} \qquad\qquad \underline{\underline{19}}$$

bzw.

$$2\ BCl_3 + 9\ CF_3SNH_2 \longrightarrow 2\ B(\overset{H}{N}SCF_3)_3 + 3\ NH_4Cl + 3\ CF_3SCl.$$
$$\underline{\underline{2}} \qquad\qquad \underline{\underline{20}}$$

Die Stöchiometrie bleibt jedoch nicht immer gewahrt, da in unterschiedlichen Mengen Chlorborazin als weiteres Nebenprodukt entsteht.

3.3.2. Reaktionen des Trifluormethylmercapto-amino-dichlorborans

3.3.2.1. Thermolyse zu $Cl\text{-}B(\overset{H}{N}SCF_3)_2$ und $B(\overset{H}{N}SCF_3)_3$

Trifluormethylmercaptoamino-dichlorboran reagiert empfindlich auf thermische Einflüsse. Schon bei -20°C spaltet das Aminoboran langsam CF_3SCl unter Bildung von Trichlorborazin ab. Diese Eliminierung weicht bei höheren Temperaturen einer Disproportionierung des Moleküls, die bei 60°C rasch abläuft:

$$3\ Cl_2B\text{-}\overset{H}{N}SCF_3 \rightleftharpoons 2\ Cl\text{-}B(\overset{H}{N}SCF_3)_2 + BCl_3\ .$$
$$\underline{\underline{18}} \qquad\qquad \underline{\underline{19}}$$

Das entstehende Bisaminoboran läßt sich bei Raumtemperatur

isolieren, sobald Bortrichlorid aus dem Gleichgewicht entfernt wird.

19 reagiert seinerseits bei Temperaturerhöhung auf 70°C zu dem entsprechenden Triaminoboran 20, das das stabile Endprodukt der Disproportionierung darstellt, sofern Borhalogenide ausgeschlossen werden:

$$3\ Cl\text{-}B(\overset{H}{\underset{|}{N}}SCF_3)_2 \rightleftharpoons 2\ B(\overset{H}{\underset{|}{N}}SCF_3)_3 + BCl_3 .$$

19 20

Die Rückreaktionen des Triaminoborans mit Bortrichlorid verlaufen bei Raumtemperatur bis zum Monoaminoboran 18. Wie erwartet führt die Umsetzung von 20 mit Bortribromid nicht nur spontan zu dem Monoamino-dibromboran, sondern unter Abspaltung von CF_3SBr zu B-Tribromborazin, so daß die Isolierung von $Br_2B\text{-}N(H)SCF_3$ nicht möglich ist.

3.3.2.2. Umsetzungen der Trifluormethylmercaptoaminoborane mit tertiären Aminen

Obwohl $Cl_2B\text{-}N(H)SCF_3$ mit Trimethylamin eine Reaktion eingeht, läßt sich kein einheitliches Addukt isolieren. Während das Reaktionsprodukt im ^{11}B-NMR Spektrum eine Bande für vierfach koordiniertes Bor zeigt, deutet eine andere Absorption, ebenso wie die fast quantitative CF_3SCl Abspaltung, wiederum auf B-Trichlorborazin als Reaktionsprodukt hin. Eine Auftrennung durch Sublimation oder Umkristallisation aus Methylenchlorid führt gleich-

falls zu keinem einheitlichen Produkt.

Das Triaminoboran $B(\overset{H}{N}SCF_3)_3$ setzt sich in Pentan glatt mit Trimethylamin zu einem farblosen Feststoff um, der jedoch zerfließt, sobald das Lösungsmittel abgepumpt ist. Somit entzieht sich dieser Stoff einer exakten Charakterisierung, insbesondere, da Zersetzung nicht auszuschließen ist.

Obwohl Trimethylamin eine stärkere Lewis-Base ist, wird häufig Pyridin als Adduktbildner bevorzugt, da in diesem Molekül der sterisch ungehinderte Stickstoff leichter nucleophil angreifen kann und somit stabilere Addukte bildet[137)156)].

Die Umsetzung von $B(\overset{H}{N}SCF_3)_3$ mit Pyridin in Pentan führt spontan zu einem farblosen Feststoff, dessen Struktur allerdings nicht geklärt werden konnte. Da das Produkt schon bei Raumtemperatur Pyridin abgibt und damit eine Sublimation verhindert, ist eine analytische Charakterisierung nicht möglich. Einer ^{11}B-NMR Untersuchung stellt sich die ungenügende Löslichkeit des Feststoffes entgegen. Lediglich das Massenspektrum zeigt intensive Peaks für $B(\overset{H}{N}SCF_3)_3$ und Pyridin und deutet somit auf ein leicht dissoziierendes Addukt hin.

3.3.2.3. Umsetzung mit Chlor

In einer glatten Umsetzung reagiert $Cl_2B\text{-}N(H)SCF_3$ bei -70°C mit Chlor, unter Abspaltung von HCl, zu $(Cl_2B\text{-}N(Cl)SCF_3)_2$ (vgl. Kap. 3.1.2.2.).

3.3.3. Umsetzungen des CF_3SNH_2 mit weiteren Halogen- und Alkylboranen

Mit den relativ schwachen Lewis-Säuren Trimethylboran und Bortrifluorid reagiert Trifluormethylmercaptoamin (2) bei Raumtemperatur nicht. Nach der Pyrolyse des Amins bei 110°C wird das Alkylboran unverändert zurückgewonnen. Eine entsprechende Umsetzung mit BF_3 führt lediglich zur Zersetzung. Als Pyrolyseprodukt kann CF_3SSCF_3 nachgewiesen werden, während der Feststoff die Eigenschaften eines Bor-Stickstoff Polymeren aufweist[96] (vgl.Kap. 3.1.2.1.).

Bortrifluorid ist bei Raumtemperatur nicht in der Lage, die N-S Bindung in CF_3SNH_2 zu spalten, während Bortrichlorid langsame Zersetzung unter N-S Bindungsbruch bewirkt.

Weitaus empfindlicher erweist sich die N-S Bindung des CF_3SNH_2 gegenüber Bortribromid. Sogar bei tiefen Temperaturen gelingt eine Reaktion unter HBr Abspaltung nicht. Stets greift BBr_3 oder intermediär entstehendes HBr die N-S Bindung an:

$$9\ CF_3SNH_2 + 6\ BBr_3 \longrightarrow 2(BrB\text{-}NH)_3 + 9\ CF_3SBr + 3\ NH_4Br.$$

Ammoniumbromid und Tribromborazin fallen als farblose Feststoffe an und lassen sich durch Sublimation trennen.

Die Umsetzungen von CF_3SNH_2 mit den Aminochlorboranen 4 und 15 sind in Kapitel 3.1.2.8. beschrieben.

3.4. Reaktionen des Bis(trifluormethylmercapto)-quecksilbers mit Bromboranen

Aus den bisherigen Untersuchungen ergibt sich eine thermische Instabilität der Gruppierung $\geq B\text{-}S\text{-}CF_3$, da das elektrophile Boratom stets bestrebt ist, ein Elektronenoktett zu erreichen. Eine Verminderung der Elektrophilie sollte durch Substituenten, die elektronenschiebende Wirkung besitzen, erreicht werden. In der Tat ist das Tris(perfluorphenyl)boran thermisch beständig gegen BF_3 Abspaltung[157].

Eine noch bessere thermische Stabilität läßt sich durch zwei Dimethylamino-Gruppen am Bor wie in $(Me_2N)_2B\text{-}C_3F_7$ erreichen[158].

3.4.1. Darstellung und Thermolyse von Dimethyl-(trifluormethylmercapto)-boran und Methyl-bis(trifluormethylmercapto)-boran

Dimethylbromboran, Me_2BBr, bzw. Methyldibromboran, $MeBBr_2$, reagieren bei $0^\circ C$ glatt mit $Hg(SCF_3)_2$ zu den entsprechenden Methyl-trifluormethylmercapto-boranen:

$$(CH_3)_{3-n}BBr_n + n\ Hg(SCF_3)_2 \xrightarrow{0^\circ C} (CH_3)_{3-n}B(SCF_3)_n + n\ CF_3SHgBr$$

$n = 1,2.$

Trotz des +I-Effektes der Methylgruppen ist ein

Stabilitätsgewinn der $\geq B\text{-}S\text{-}CF_3$ Gruppierung nicht nachzuweisen. Bei der Zersetzung entstehen die Methylfluorborane Me_2BF bzw. $MeBF_2$ in guter Ausbeute, die nach anderen Methoden schwierig darzustellen sind[106].

3.4.2. Darstellung und Thermolyse von Bis(dimethylamino)-trifluormethylmercapto-boran

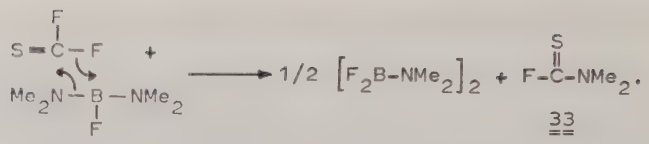
Bis(dimethylamino)-bromboran, $(Me_2N)_2BBr$, reagiert bei 0^oC mit $Hg(SCF_3)_2$ zu $(Me_2N)_2BSCF_3$ (26). Das Bisaminoboran läßt sich im Vakuum destillieren, zersetzt sich jedoch langsam bei Raumtemperatur, schneller bei 60^oC, in mehrere Produkte, die sich weder gaschromatographisch noch destillativ trennen lassen:

(1) $4\ \begin{matrix} Me_2N \\ Me_2N \end{matrix}\!\!>B\text{-}S\text{-}CF_3 \xrightarrow{40^oC}$ $F\text{-}C(S)\text{-}NMe_2 + CF_3S\text{-}C(S)\text{-}NMe_2 +$ $+ Me_2N\text{-}C(S)\text{-}NMe_2 + 2\left[Me_2NBF_2\right]_2$

26

Die Identifizierung der Zersetzungsprodukte konnte lediglich spektroskopisch erfolgen. Bemerkenswert ist, daß bei dieser Zersetzung kein Thiocarbonylfluorid entsteht, jedoch erscheint der folgende Zersetzungsmechanismus plausibel.

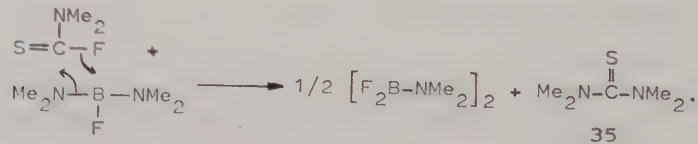
Nimmt man zunächst eine Abspaltung von Thiocarbonylfluorid, $S{=}CF_2$, unter Bildung von $F\text{-}B(NMe_2)_2$ an, so greift in einer Folgereaktion ein Fluoratom des $S{=}CF_2$ am Bor unter Eliminierung einer Dimethylaminogruppe an:

(2) 

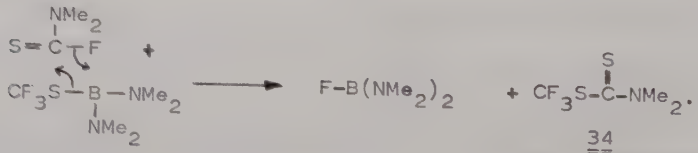
Einen ähnlichen Reaktionstyp beobachteten Nöth und Vahrenkamp bei der Umsetzung von $F\text{-}B(NMe_2)_2$ mit Bortrifluorid[73]:

$$(Me_2N)_2B\text{-}F + BF_3 \longrightarrow [Me_2N\text{-}BF_2]_2 .$$

Gibt das Thiocarbonylfluorid ein Fluoratom an das Bisamino-fluorboran ab, so wird auch $F\text{-}C(S)\text{-}NMe_2$ dazu in der Lage sein:

(3) 

Die dritte Möglichkeit besteht darin, daß $F\text{-}C(S)NMe_2$ mit der Ausgangsverbindung reagiert:

(4) 

Die Tatsache, daß Thiocarbonylfluorid nicht beobachtet wird, legt den Schluß nahe, daß Abspaltung und Weiterreaktion des $S{=}CF_2$ nahezu synchron abläuft.

Eine Stabilisierung der $\geq B\text{-}S\text{-}CF_3$ Gruppierung ist also weder durch Methyl- noch durch Dimethylaminogruppen am Bor zu erreichen.

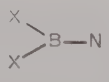
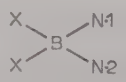
4. SPEKTROSKOPISCHE UNTERSUCHUNGEN

4.1. Diskussion der Infrarot- und Ramanspektren

Die neu hergestellten Verbindungen sind infrarotspektroskopisch im Bereich von 4000 bis 400 cm^{-1} untersucht worden. Ergänzend dazu wurden die Ramanspektren einiger typischer neuer Aminoborane aufgenommen und in die Strukturuntersuchung mit einbezogen. Abbildungen der Spektren, einschließlich der Bandenlage und -intensität, sind im experimentellen Teil angegeben. Die charakteristischen Absorptionen der neuen Verbindungen und die einiger Vergleichssubstanzen, sind in Tabellen am Schluß des Kapitels aufgeführt und den Gruppenschwingungen zugeordnet.

Besonders bei den größeren Molekülen ist eine Zuordnung der vermessenen Banden nicht immer möglich, da sich die erwarteten Absorptionen durch Kopplungseffekte verschieben und Überlagerungen eintreten.

Als hilfreich für die Zuordnung der Schwingungen, an denen ein Boratom beteiligt ist, erweist sich die Isotopenaufspaltung ^{11}B - ^{10}B, mit einem Intensitätsverhältnis von 4 : 1, deren Größe Aussagen über Kopplungseffekte ermöglicht.

Für die Atomanordnungen  und 

lassen sich die maximalen Borisotopenaufspaltungen der

Valenzschwingungen nach folgenden Gleichungen vorausbestimmen[159]:

Gl.(4.1.) $$\max.\ \Delta\ {}_{as}BX_2 = \nu_{as}\cdot\left[\sqrt{\frac{1/m_x + (1-\cos\alpha)/10}{1/m_x + (1-\cos\alpha)/11}} - 1\right]\left[cm^{-1}\right]$$

Gl.(4.2.) $$\max.\ \Delta\ {}_{s}BX_2 = \nu_{s}\cdot\left[\sqrt{\frac{1/m_x + (1+\cos\alpha)/10}{1/m_x + (1+\cos\alpha)/11}} - 1\right]\left[cm^{-1}\right]$$

m_x = Atomgewicht von X

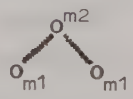
α = Winkel X-$\overset{\frown}{B}$-X

Die maximalen Borisotopenaufspaltungen der B-N Valenzschwingungen lassen sich mit den obigen Gleichungen berechnen, indem $m_x = 14$ gesetzt wird.
Nur in wenigen Fällen wird die maximale Isotopenaufspaltung erreicht. Der Grund ist darin zu suchen, daß die entsprechende Valenzschwingung nicht isoliert betrachtet werden darf. Geringe Massenunterschiede zwischen den anderen am Stickstoff und Bor gebundenen Atomen und X, B und N, bewirken Kopplungseffekte, so daß an der gemessenen Schwingungsabsorption alle angrenzenden Atome beteiligt sein können. Solche Kopplungseffekte lassen sich zwar durch eine verringerte Borisotopenaufspaltung nachweisen, erschweren jedoch die eindeutige Zuordnung der jeweiligen Bande.
Im Bereich der Deformations-, Torsions- und Kippschwingungen sind die Isotopenaufspaltungen nicht genau zu

berechnen, so daß durch die Vielzahl der Banden in diesem Bereich eine vollständige Zuordnung nur in den wenigsten Fällen durch Analogieschlüsse mit Vergleichsspektren gelingt. Schwierigkeiten bestehen außerdem bei der Berechnung der Anzahl der Gruppenschwingungen, da Normalkoordinatenanalysen von Verbindungen mit Trifluormethylmercaptoamin-Resten noch nicht vorliegen und der Einfluß der Trifluormethylgruppen auf die Gerüstschwingungen schwer abschätzbar ist.

In einzelnen Fällen, bei denen eine Kopplung verschiedener Schwingungen ausgeschlossen werden kann, ist es möglich, nach

Gl.(4.3.) $$f = \frac{\tilde{\nu}_{as}^{2}}{1303^{2}(1/m1 + (1-\cos\alpha)/m2)} \cdot 10^{5}\,[\mathrm{dyn/cm}]$$



aus den jeweiligen asymmetrischen Valenzschwingungen die Valenzkraftkonstante f für die entsprechende Bindung zu bestimmen[159] und mit bereits bekannten Valenzkraftkonstanten zu vergleichen. Mit den so ermittelten Kraftkonstanten lassen sich nach Gl.4.4. die Lage der entsprechenden symmetrischen Valenzschwingungsbanden, unter Beachtung von Kopplungseffekten, vorausbestimmen.

Gl.(4.4.) $$\tilde{\nu}_{s} \simeq 1303 \cdot \sqrt{f \cdot \left(\frac{1}{m1} + \frac{1+\cos\alpha}{m2}\right)}$$

4.1.1. Zuordnung der Banden der Bis(trifluormethyl-mercapto)aminoborane

4.1.1.1. Schwingungen des $(CF_3S)_2N$- Restes

Im Bereich von 1080 bis 1090 Wellenzahlen treten als sehr intensive Banden die CF Valenzschwingungen auf. Mit Hilfe der Raman-Untersuchungen ist es gelungen, an Hand unterschiedlicher Intensitäten die drei auftretenden Banden den asymmetrischen und der symmetrischen Valenzschwingungen zuzuordnen. Da diese Gruppenfrequenzen sehr lagestabil sind[160)161)162)], behindern sie die Zuordnung der übrigen Banden nicht. Gleiches gilt für die symmetrische Deformationsschwingung der CF_3S-Gruppe, deren Lage bei 755 cm^{-1} eine Orientierungshilfe im Spektrum ist, während die asymmetrischen CF_3 Deformationsschwingungen als variable, schwache Banden zwischen 510 und 570 cm^{-1} liegen[161)].

Eindeutig lassen sich die Banden zwischen 450 und 488 cm^{-1} der νC-S Schwingung zuordnen, die etwa 100 bis 200 Wellenzahlen niedriger liegen als in aliphatischen Mercaptanen[163)].

Etwas schwieriger ist die eindeutige Zuordnung der N-S Valenzschwingungen. Die ν_{as}N-S Schwingung absorbiert, in ihrer Intensität extrem variabel, zwischen 820 und 885 cm^{-1}, wobei der Wert von 799 für Br_2B-$N(SCF_3)_2$ aus der Reihe fällt.

Für die symmetrische Valenzschwingung ν_sN-S muß eine

Kopplung mit den asym. CF_3 Deformationen angenommen werden, so daß die Bereiche sich bei ca. 570 cm^{-1} überschneiden.
Aus Vergleichen mit den Ramanspektren der Trifluormethylmercaptoamine lassen sich Rückschlüsse auf verschiedene Deformations- und Rotationsschwingungsbanden der CF_3S-N- Gruppierung ziehen, so daß Zuordnungsvorschläge für einige charakteristische Grundschwingungsfrequenzen in den Tabellen 4.1.1. und 4.1.3. aufgenommen sind.

4.1.1.2. Schwingungen der X_2B-N- Gruppe

Die Literatur über infrarotspektroskopische Untersuchungen der Aminoborane ist zwar umfangreich, jedoch fällt es schwer, die neuen Substanzen in das bereits bestehende Gefüge einzuordnen. Die Trifluormethylmercaptogruppen am Stickstoff verändern die elektronischen- und Schwingungseigenschaften der neuen Aminoborane derart, daß bekannte Zuordnungen für die Gruppen X_2B-N nur selten übernommen werden können. So liegt die B-N Valenzschwingung der bekannten Aminoborane im Bereich von 1562 bis 1300 cm^{-1} [164]. Einzelne Aminoborane liegen dimer vor, wodurch ihre B-N Absorptionen um 250 bis 400 cm^{-1} niederfrequenter liegen als in ähnlichen monomeren Verbindungen. Solche Frequenzen, die einer B-N Einfachbindung entsprechen sollten, werden u.a. in Arbeiten von Becher und Goubeau [165] und Nöth[166] diskutiert. Da es sich bei diesen

Absorptionen um Ringschwingungen handelt, ist ein Vergleich mit den Frequenzen der monomeren Verbindungen nur bedingt möglich.
Der Bindungsgrad der B-N Bindung sp^2 hybridisierter Aminoborane hängt stark von der Substitution am Stickstoff und auch am Bor ab. Die Absorptionen für schwache B-N Bindungen liegen niederfrequenter als in Aminoboranen mit hohem B-N Bindungsgrad. Während Alkylsubstituenten mit einem + I-Effekt die Frequenz erhöhen, bewirkt z.B. Aryl-Substitution am Stickstoff, durch Resonanz des freien Elektronenpaares mit dem aromatischen Ring, eine Frequenzsenkung der B-N Valenzschwingung.

Eine gebräuchliche Methode, den Bindungsgrad verschiedener B-N Bindungen zu charakterisieren, besteht in einem Vergleich der Kraftkonstanten, die sich indirekt aus den entsprechenden Valenzschwingungen ableiten lassen (s.o.), wenn alle Kopplungseffekte berücksichtigt werden. Für das Monoaminoboran mit dem größten bislang beobachteten Doppelbindungsgrad ($Cl_2B\text{-}NMe_2$), gibt Becher eine Valenzkraftkonstante von 7-8 mdyn/Å an[167]. Der Wert nimmt über Borazin (6,3 mdyn/Å) zu den Triaminoboranen (~6 mdyn/Å) ab, entsprechend dem abnehmenden Doppelbindungscharakter[167)168].

Alle untersuchten Bis(trifluormethylmercapto)aminoborane zeigen zwei gut aufgelöste Valenzschwingungsbanden für $^{11}B\text{-}N$ bzw. $^{10}B\text{-}N$ im Bereich von 1200 bis 1305 cm^{-1}, also

um ca. 300 Wellenzahlen niedriger als herkömmliche Aminoborane. Die Schwefelatome sind in der Lage, das freie Elektronenpaar des Stickstoffs nahezu vollständig aufzunehmen und es so der Bor-Stickstoff Bindung zu entreißen (vgl. Kap. 3.1.2.7.). Einen ähnlichen Effekt beschreiben Bürger und Höfler[169] an einem Bis(trichlorsilyl)amino-dichlorboran $(Cl_3Si)_2N\text{-}BCl_2$[67], in dem Delokalisierung des freien N-Elektronenpaares über die d-Orbitale des Siliziums bis zu den Chloratomen angenommen wird. Für dieses elektronenarme Aminoboran wird eine B-N Valenzschwingungsfrequenz von 1175 cm^{-1} (1205 cm^{-1} für ^{10}B) angegeben. Die Kraftkonstante für die B-N Bindung erhält Bürger aus der Normalkoordinatenanalyse zu 4,90 mdyn/Å.

Ein Vergleich des Silylaminoborans mit den Mercaptoaminoboranen bietet sich an. Für $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ liegt die B-N Valenzschwingung bei 1209 (1243) cm^{-1}. Die Isotopenaufspaltung von 33 cm^{-1} entspricht exakt dem nach Gl. 4.1. berechneten Wert, so daß nach Gl. 4.3. ein Wert für die B-N Kraftkonstante von 5,30 mdyn/Å berechnet wird. Wie später gezeigt wird, läßt sich die B-N1 Bindungslänge von 1,56 Å für $(CF_3S)_2N\text{-}BCl_2\cdot NMe_3$ recht gut auf das einfache Aminoboran übertragen, so daß die Kraftkonstante unabhängig von den spektroskopischen Grundlagen nach einem empirischen Ansatz von Badger zu 5,21 mdyn/Å bestimmt werden kann[134)170]. Dieser Wert

stimmt gut mit dem oben gefundenen überein.
Für $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ erhält man analog 5,22 mdyn/Å.
Den Zusammenhang der Valenzschwingung mit der Kraftkonstante, der Bindungsordnung (nach Pauling) und der Bindungslänge soll Tabelle 4.4. verdeutlichen.
Die Kraftkonstanten verhalten sich etwa proportional zu den Quadraten der Schwingungsfrequenzen (vgl. Gl. 4.3.). Korrekt ist ebenfalls die Zunahme der Bindungslängen mit abnehmenden Wellenzahlen. Die höhere Elektronendichte am Bor der Alkylaminoborane verschiebt das ^{11}B-NMR Signal zu höherem Feld (-27,3 ppm für das Triaminoboran).

Für die in Tabelle 4.1. beschriebenen Molekülspektren ist es relativ einfach, die B-N Valenzschwingung zuzuordnen, da in den meisten Fällen außer der gesuchten Bande keine starke Schwingung des Moleküls oberhalb 1200 Wellenzahlen auftritt.
Zuordnungsschwierigkeiten ergeben sich lediglich für die fluorsubstituierten Derivate 7, 11 und 16, deren Bor-Fluor Valenzschwingungen um 1350 cm^{-1} liegen, gleichzeitig aber die B-N Valenzschwingung durch Bor-Fluor Rückbindungseffekte nach höheren Wellenzahlen verschoben wird. Klarheit geben in diesen Fällen die Vergleichsspektren von Bortrifluorid, dessen asymmetrische ^{11}B-F Valenzschwingung bei 1453,5 Wellenzahlen liegt[171] und von $F_2B\text{-}NMe_2$ mit ν_{as}B-F bei 1359 cm^{-1} [172], so daß die B-F Valenzschwingung der neuen Substanzen oberhalb

1350 Wellenzahlen angegeben wird, und die Absorptionen für ν B-N zwischen 1200 und 1350 cm^{-1} liegen. Auf Grund der anderen Massenverhältnisse treten die B-Cl und B-Br Valenzschwingungen bei weitaus tieferen Frequenzen auf, als die entsprechenden B-F Absorptionen. Die asymmetrische BCl_2 Valenzschwingung wird in einem relativ hohen Bereich von 983 (1023) cm^{-1} angetroffen, was auf die elektronischen Eigenschaften der $(CF_3S)_2N$-Gruppe zurückzuführen ist, durch die eine B-X Bindungsverstärkung gegenüber anderen Amino-halogenboranen resultiert (normaler Bereich: um 940 cm^{-1} [164], BCl_3: 954,2 cm^{-1} [171]). Diese BX_2 Bindungsverstärkung wird besonders bei dem Mercaptoamino-dibromboran beobachtet, dessen asym. B-Br Valenzschwingung mit 895 cm^{-1} extrem hoch liegt ($Br_2B-N(SiMe_3)_2$: 719 cm^{-1} [169] !?, BBr_3: 815 cm^{-1}).

Schwierig zuzuordnen sind die symmetrischen BX_2 Valenzschwingungen da sie als schwache Banden häufig überdeckt werden. Mit Hilfe der Gleichung 4.4. und den aus Gl. 4.3. berechneten Kraftkonstanten und aus der Literatur bekannten Absorptionen[167)169)], lassen sich die in Tabelle 4.1. angegebenen Banden jedoch gut einkreisen. Gleiches gilt für die Banden im Deformationsschwingungsbereich, die mit den Normalkoordinatenanalysedaten von Bürger[169)] recht gut übereinstimmen. Mit diesen Erkenntnissen, die in Tab. 4.1.a zusammengestellt sind, lassen sich relativ einfach die Schwingungen der anderen

Bis(trifluormethylmercapto)amino-X_2-borane durch Vergleiche zuordnen. $\nu_{as}BS_2$ in 6 liegt bei 926 cm^{-1} und somit wesentlich niedriger als in dem vergleichbaren Mercaptoboran $(MeS)_2BMe$ mit 1026 cm^{-1} 173). Da $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ thermisch unbeständig ist, erweist sich das Infrarotspektrum als gutes analytisches Hilfsmittel, durch das die Struktur des Moleküls erkennbar wird.
In vierfach koordinierten Boranen erscheint die BH_2-Valenzschwingung zwischen 2200 und 2500 cm^{-1} 164), während $\nu B\text{-}H$ für sp^2-hybridisiertes Bor zwischen 2400 und 2680 cm^{-1} liegt. Watanabe und Mitarbeiter geben in Lit. 174) eine Übersicht über den Zusammenhang von B-H Valenzfrequenz und der Hybridisierung des Bors. Danach sollte das Aminoboran 8 eine monomere Verbindung mit sp^2 hybridisiertem Bor sein. Das Spektrum enthält Diboran, das durch thermische Zersetzung während der Aufzeichnung entsteht.

Wie bei allen Amino-alkylboranen ist eine exakte Zuordnung der Absorptionen der $(CH_3)_2B$- Gruppierung schwierig, insbesondere da $\nu_{as}BC_2$ in den Bereich der C-F Valenzschwingungen fällt. Eine ^{11}B - ^{10}B Isotopenaufspaltung läßt sich deshalb nicht beobachten. Im erwarteten Bereich um 650 cm^{-1} ist eine Bande, die $\nu_s BC_2$ entsprechen sollte, nicht zu erkennen 165)175). Eine andere Zuordnung muß daher offen bleiben.
Das Spektrum des Triaminoborans 10 wird in Kap. 4.1.2.

diskutiert.

Die Bandenzuordnung für die gemischten Amino-halogenborane $\overset{X}{Y}\!>\!B\text{-}N(SCF_3)_2$ erweist sich als schwierig (Tab. 4.1.2.). Während die Zuordnung der Absorptionen für die $(CF_3S)_2N\text{-}B$- Gruppierung befriedigend nach den oben beschriebenen Merkmalen gelingt, ist die Lage der $\cdot B\overset{X}{<_Y}$ - Valenzschwingungen nicht immer eindeutig erkennbar, da diese Banden im Infrarotspektrum häufig schwach auftreten.

Die Vorschläge für die B-Cl und B-S Schwingungen sind dadurch zustande gekommen, daß bekannte Absorptionen aussortiert wurden. Ein endgültiger Beweis für die vorgeschlagenen Zuordnungen kann lediglich durch eine Normalkoordinatenanalyse erbracht werden.

Als weniger schwierig erweisen sich die Spektren der Bisaminoborane $X\text{-}B\left[N(SCF_3)_2\right]_2$. νB-F absorbiert in dem erwarteten Bereich von 1350 bis 1400 cm^{-1} und νB-H in dem Bereich von 2400 bis 2680 cm^{-1}.

Da jedoch, wie oben erwähnt, νB-F und $\nu_{as}BN_2$ dicht beieinander liegen, können exakte Zuordnungen nur unter Vorbehalt getroffen werden.

Interessant ist die Erhöhung der νB-N von 1280 cm^{-1} für $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ auf 1301 cm^{-1} in $H\text{-}B\left[N(SCF_3)_2\right]_2$, die mit mesomeren Effekten zwischen Bor und den beiden $(CF_3S)_2N$-Gruppen erklärt werden kann.

Die symmetrischen BN_2 Valenzschwingungen lassen sich nur

schwer zuordnen. Der Bereich von 1300 bis 1350 cm^{-1}, der für aliphatische Bisaminoborane angegeben wird[164], erweist sich für die Bis(bismercaptoamino)borane als zu hoch. Zusammen mit der Schwingung $\nu_{as}NS_2$ wird $\nu_s BN_2$ bei 870 cm^{-1} angenommen, da eine Kopplung dieser Schwingungen wahrscheinlich ist. Die Zuordnung der übrigen Schwingungsbanden erfolgt nach den Erfahrungen mit den Amino-dihalogenboranen.

4.1.2. Zuordnung der Banden der Trifluormethylmercaptoaminoborane

Obwohl die Zuordnung der Absorptionen der Trifluormethylmercaptoamino-Gruppe, an Hand einer großen Zahl Vergleichsspektren, wenig Schwierigkeiten bereiten sollte, treten in allen beobachteten Spektren einige starke Banden auf, deren Herkunft ungeklärt ist.
Die geringen Borisotopenaufspaltungen (ca. 10 statt 35 cm^{-1}) und die allgemeine Bandenverbreiterung ist den starken Kopplungseffekten (Fermiresonanzen) zuzuschreiben.

Eindeutig zuordnen lassen sich die Schwingungen der CF_3S- Gruppe, die sich als lagekonstant erweisen[12)160) 161)162)].

Während Cl_2B-N(H)SCF_3 und CF_3S(H)N(Cl)B-N$(SCF_3)_2$ naturgemäß nur eine N-H Valenzschwingung zeigen, die wegen der sp^2 Hybridisierung des Stickstoffs verhältnismäßig hoch liegt[164], enthalten alle übrigen Spektren mit

$CF_3S(H)N$- Gruppen zwei Absorptionen für γN-H.
Eine Aufspaltung dieser Schwingung wird auch bei den Alkylhomologen beobachtet und auf die behinderte Rotation um die B-N Bindungsachse und das Vorhandensein von Rotationsisomeren zurückgeführt[176]. Dieser Vermutung entspricht die Tatsache, daß die B-N Valenzschwingungen mit 1370 bis 1430 cm^{-1} um 180 Wellenzahlen höher liegen, als die der entsprechenden Bis(trifluormethylmercapto)-aminoborane, woraus ein erhöhter B-N Doppelbindungsgrad resultiert (vgl. Tab. 4.4.).
Die Banden um 1370 cm^{-1} werden den symmetrischen BN_2 Valenzschwingungen zugeschrieben, die sich durch Kopplungseffekte der entsprechenden asymmetrischen Valenzschwingung stark genähert haben.
In allen hier besprochenen Molekülen tritt eine starke Absorptionsbande mit Isotopenaufspaltung zwischen 1228 und 1278 cm^{-1} auf, die in der Literatur nicht beschrieben wird. Da es sich in diesem Bereich nicht um eine C-F Valenzschwingung handeln kann, wird die Bande einer B-N-H Deformationsschwingung zugeordnet. Formal kann man davon ausgehen, daß die H-N-H Deformationsschwingung (bei ca. 1500 cm^{-1}) durch die größere Masse des Bors zu niedrigeren Frequenzen verschoben wird.

Zwischen 630 und 550 Wellenzahlen treten bei dieser Verbindungsklasse stets breite und starke Banden auf, für die keine genaue Zuordnung getroffen werden kann.

Vermutlich handelt es sich um kombinierte Gerüst-Deformationsschwingungen, an denen fast alle Atome beteiligt sind.

4.1.3. Bandenzuordnung der Verbindungen mit vierfach koordiniertem Bor

In den Addukten 21, 22 und 23 unterscheiden sich die Schwingungsfrequenzen der Amin-Komponenten nur unwesentlich von denen der freien Stickstoffbasen. Es wird auf die entsprechenden Literaturstellen[12)159)163)177)-180)] verwiesen. Für Banden der νC-N und Pyridin Ringschwingungen werden Frequenzen gefunden, die 30 bis 40 cm^{-1} von denen der freien Amine abweichen. Eine grobe Zuordnung ist außerdem in Tab. 4.1.5. angegeben.
Bei den Addukten handelt es sich um die interessante Verbindungsklasse der Amin-aminoborane, von denen nur sehr wenige Vertreter bekannt sind[121)]. Betrachtet man die Molekülstruktur dieser Verbindungen, so sollten für die zwei Bor-Stickstoff Bindungen unterschiedliche Absorptionen auftreten. Während für die Aminoboran B-N1 Bindung mit dem sp^2 hybridisierten Stickstoff die Valenzschwingung zwischen 1200 und 1300 cm^{-1} zu suchen ist, wird für die koordinative B-N2 Bindung die Valenzfrequenz zwischen 750 und 680 cm^{-1} erwartet.
Die für die Verbindungen 21 und 22 gefundenen B-N1 Valenzschwingungsbanden liegen mit 1207 cm^{-1} bei dem

Wert für die freien Aminoborane. Aus diesem Grunde ist eine Übertragung der von 21 röntgenographisch bestimmten Moleküldaten auf $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$, unter Vorbehalt der Bindungswinkel am Bor, erlaubt (vgl. Kap. 3.1.2.7.).
Die B-N1 Absorptionsbande des Pyridin-Adduktes ist zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben und hebt sich nur undeutlich von den C-F Valenzschwingungsbanden ab.
Im Bereich von 750 bis 680 cm^{-1} treten für die vermessenen Verbindungen mehrere starke Banden auf, deren Zuordnung an Hand von Vergleichen gelingt. So können die Absorptionen um 700 cm^{-1} als B-N2 Aminboran Valenzschwingungen gedeutet werden. Da das Bor in den Addukten sp^3 hybridisiert ist, treten die BX_2 Valenzschwingungen bei niedrigeren Frequenzen auf, als die der sp^2 hybridisierten Borhalogenide: die Bor-Halogen Bindungen sind verlängert[181].
Für die symmetrischen BX_2 Valenzschwingungen werden Banden bei größeren Wellenlängen erwartet.
Die Zuordnungen (Tab. 4.1.5.) wurden in Anlehnung an Literaturangaben getroffen.

Schwierigkeiten bereitet die Bandenzuordnung des cyclisch-dimeren Aminoborans 24, da entsprechende Vergleichsspektren nicht zur Verfügung stehen.
Neben den bekannten Absorptionen für die CF_3S- Gruppen läßt sich das starke Dublett bei 1232 (1254) cm^{-1} als Bor-Stickstoff Valenzschwingung zuordnen.

Da das ^{11}B-NMR Spektrum ein vierfach koordiniertes Boratom fordert (Kap. 4.2.), muß es sich hier um eine $(B-N)_2$ Ringschwingung handeln. Die charakteristische Ringschwingung des Cyclobutans liegt bei 920 bis 900 cm^{-1} [184)-186)]. Zieht man die Parallele zu dem isosteren $(B-N)_2$ Ring, so sollte in diesem Bereich ebenfalls eine Ringschwingung auftreten. In der Tat zeigt das Spektrum zwischen 940 und 888 cm^{-1} vier Banden, die dem B-N Ring und der asymmetrischen BCl_2 Valenzschwingung zugeschrieben werden.
Während die Banden im Bereich von 850 bis 790 cm^{-1} nur versuchsweise als $\nu_s BX_2$, sowie den Ring-Deformationsschwingungen zugeordnet werden, stammen die starken Absorptionen bei 771 und 555 cm^{-1} von N-Cl Valenzschwingungen[101)].

4.1.4. Infrarotspektren der Trifluormethylmercaptoborane

In Tabelle 4.1.6. sind die Bandenzuordnungen der neuen Trifluormethylmercaptoborane angegeben.
Auffällig ist zunächst die relativ hohe asym. B-N Valenzschwingung von 1529 cm^{-1}, verglichen mit den CF_3S-N substituierten Aminoboranen. Allgemein wird beobachtet, daß die Lage der B-N Valenzschwingung weitaus stärker von den Substituenten am Stickstoff abhängt, als von denen des Bors[164)].

Somit wird verständlich, daß die Schwingungsbanden der Gruppe $(Me_2N)_2B$-S- recht genau dem Spektrum von $(Me_2N)_2B$-Cl entsprechen[167)187)].

Abgesehen von den eigenen Schwingungsabsorptionen wirken sich die CF_3 Gruppen wenig auf die Bandenlage der Alkyl--mercapto-boran- Reste Me-B-S- aus, so daß sich das Spektrum des Me_2B-SCF_3 recht gut mit dem des Me_2B-SMe und das des $MeB(SCF_3)_2$ gut mit dem Spektrum des $MeB(SMe)_2$ vergleichen läßt[173)].

Leider sind noch keine Alkylmercaptoaminoborane $(RS)_2N$-BX_2 beschrieben, so daß die elektronischen Auswirkungen des CF_3- Restes auf die Mercaptogruppe für diese Verbindungsklasse noch nicht geklärt werden kann.

Tab. 4.1.1.a Zuordnungsvorschläge für die IR- und Raman-banden der Monoaminoborane $X_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

$Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (4)		$Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (5)		Schwingung
IR	Raman	IR	Raman	
1242 s	n.b.	1231 s	n.b.	^{10}B $\nu_{as}B\text{-}N$
1209 vs		1201 vs		^{11}B
1178 vs	1190 -	1186 vs	1200 -	$\nu_{as}CF_3$
1143 vs	1145 vw dp	1147 vs	1150 vw dp	
1102 vs	1118 w p	1102 vs	1115 w p	$\nu_s CF_3$
1023 m		922 s	927 vw dp	^{10}B $\nu_{as}BX_2$
983 vs	990 vw dp	895 vs	900 w dp	^{11}B
833 vw	840 w dp	799 m?	n.b.	$\nu_{as}NS_2$
753 m	760 vs p	759 s	761 vs p	$\delta_s CF_3$
569 w	565 m p	571 w	570 w p	$\nu_s NS_2$
533 w	540 vw dp	538 vw	540 vw dp	und
521 m	530 vw dp	505 m	510 vw dp	$\delta_{as}CF_3$
467 m	460 vs p	450 w	468 m p	ν C-S
533 w				
521 m	525 vw p	417 m	421 m p	$\nu_s BX_2$
	390 w dp		390 vw dp	$\delta_{as}S_2NB$
	358 w p		340 vw p	$\delta_{as}NBX_2$
	319 m p		162 w p	$\delta_s NBX_2$
	250 m p		269 vs p	δ N-S-C
	210 m p		225 m p	
	124 m p		127 m p	δ B-NS_2

Tab. 4.1.1.b Zuordnungsvorschläge für die IR- und Ramanbanden der Monoaminoborane $X_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

$(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (6)		$F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	Schwingung
IR	Raman	(7)	
1240 sh	n.b.	1391 s	^{10}B ν_{as} B-N
1218 vs		1350 vs	^{11}B
1150 vs	1130 vw p	1180 vs	ν_{as} C-F
1082 vs	1085 vw p	1150 vs	
1102 vs	n.b.	1110 vs	ν_s C-F
960 m		1480 m	^{10}B $\nu_{as}BX_2$
926 s	927 vw dp	1430 s	^{11}B
823 w	825 w dp	880 w	$\nu_{as}NS_2$
757 s	760 vs p	757 m	$\delta_s CF_3$
570 w	570 w p	610 vw	$\nu_s NS_2$
552 vw	550 vw dp	530 b	und
540 w			$\delta_{as} CF_3$
510 w	512 vw p		
476 w	462 m p	479 w	ν C-S
		1018 w	$\nu_s BX_2$
510 w	512 vw p	994 w	
383 m	383 w dp		$\delta_{as} S_2NB$
431 w	435 w p	678 w	$\delta_{as} NBX_2$
	329 w dp?	652 m	
	150 w p		$\delta_s NBX_2$
	168 w dp?		
	265 m p		δ NSC
	230 w p		(BSC)
	225 w p		
	121 m p		$\delta_s BNS_2$

Tab. 4.1.1.c Zuordnungsvorschläge für die Infrarotbanden der Aminoborane $X_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

X = H (8)	X = CH_3 (9)	X = $\overset{H}{N}SCF_3$ (10)	Schwingung
		3400 s 3381 s	ν N-H
	2990 w		$\nu_{as}CH_3$
	2950 w		$\nu_s CH_3$
	1440 w		$\delta_{as}CH_3$
	1312 vs		$\delta_s CH_3$
1308 m	1239 s	n.b.	^{10}B νB-N
1280 s	1210 vs	1205 vs	^{11}B
2640 w	n.b.	1445 s	^{10}B $\nu_{as}BX_2$
2622 m	1135 vs	1425 vs	^{11}B
2518 vw	n.b.	1402 vs?	^{10}B $\nu_s BX_2$
2507 w	n.b.	1380 vs?	^{11}B
		1278 s	δ B-N-H
1189 vs	1170 vs	1175 vs,sh	$\nu_{as}CF_3$
1163 vs	1150 vs	1130 vs	
1125 vs	1109 vs	1102 vs	$\nu_s CF_3$
	940 sh 924 m 815 w		ϱ CH_3
868 w	855 vw	850 m 816 w	ν_{as}N-S
757 s	755 s	752 s	$\delta_s CF_3$
570 m	568 m	580 s,sh	$\nu_s NS_2$
540 vw	535 vw	570 s	und
	520 vw	530 m	$\delta_{as}CF_3$
1236 w?		624 m?	
1002 w			δ NBX_2
969 vw			
880 w			
492 m	490 m	475 m 468 m	νC-S

Tab. 4.1.2. Zuordnungsvorschläge für die Infrarotbanden gemischter Amino-halogenborane $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!>\!B\text{-}N(SCF_3)_2$

X = SCF_3, Y = F (11)	X = SCF_3, Y = Cl (12)	X = $\overset{H}{N}SCF_3$, Y = Cl (15)	Schwingung
		3380 m	ν N-H
1232 s,sh	1230 m	1252 sh	^{10}B ν B-N
1210 vs	1202 s	1238 s	^{11}B
1430 s?			
1405 s?		n.b.	^{10}B ν B-X
1355 vs	1005 m	924 m?	^{11}B
994 vw?	975 s	1405 sh	^{10}B ν B-Y
978 w?		1387 vs	^{11}B
		1280 m	δ B-N-H
1210 sh?			
1155 vs	1150 vs	1140 vs	$\nu_{as}CF_3$
1083 vs	1080 sh		
1110 vs	1098 vs	1102 vs	$\nu_s CF_3$
882 m	878 vw	832 m	ν N-S
758 s	755 m	752 s	$\delta_s CF_3$
577 w	570 w	570 w	$\nu_s NS_2$
530 vw	555 vw	535 w	
520 vw		520 vw	und
510 w	509 w		$\delta_{as}CF_3$
678 w		738 w?	δ N-B-X
652 m	650 vw	730 m?	δ N-B-Y
		622 m	δ X-B-Y
475 w	450 w	475 m	
		468 m	ν C-S

Tab. 4.1.3. Zuordnungsvorschläge für die IR- und Ramanbanden von Bisaminoboranen $X\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$

X = F (16)	X = F (16)	X = H (17)	
IR	Raman	IR	Schwingung
1396 s		2620 w	^{10}B
	n.b.	2595 w	νB-X
1350 vs		2575 w	^{11}B
1331 vs	n.b.	1343 vs	^{10}B $\nu_{as}BN_2$
1301 vs		1305 vs	^{11}B
1175 vs	1170 vw dp	1175 vs	$\nu_{as}CF_3$
1144 vs		1144 vs	
1105 vs	n.b.	1107 vs	$\nu_s CF_3$
868 s	875 w dp	873 s	$\nu_{as}NS_2/\nu_s BN_2$
758 vs	764 vs p	757 vs	$\delta_s CF_3$
651 w	n.b.	796 w	
630 s		648 w	$\delta_{as}N_2BX$
421 m	425 w dp		
564 w	575 m p	564 m	$\nu_s NS_2$
540 w	540 vw dp	538 w	und
	520 vw dp		$\delta_{as}CF_3$
480 s	470 s p	488 s	νC-S
	390 vw dp		
	331 w dp		$\delta_{as}BNS_2$
	280 m p		
n.b.	517 m p?		$\delta_s N_2BX$
	260 m p		δN-S-C
	122 m p		$\delta_s BNS_2$

Tab. 4.1.4. Zuordnungsvorschläge für die Infrarotbanden der Aminoborane $\begin{matrix} X \\ Y \end{matrix}\!>\!B\text{-}N\!<\!\begin{matrix} H \\ SCF_3 \end{matrix}$

$Cl_2\overset{H}{B}NSCF_3$ (18)	$ClB(\overset{H}{N}SCF_3)_2$ (19)	$B(\overset{H}{N}SCF_3)_3$ (20)	Schwingung
3410 m	3410 s	3395 m	
	3377 vs	3380 m	ν N-H
1383 s	1434 vs	1452 sh	^{10}B ν_{as}B-N
1370 vs	1410 vs	1430 vs	^{11}B
	1369 vs	1385 m	^{10}B ν_sB-N
	1358 vs	1370 m	^{11}B
1273 m	1270 sh	1250 sh	^{10}B δ B-N-H
1242 vs	1258 vs	1228 s	^{11}B
1181 vs	1170 sh	1170 sh	$\nu_{as}CF_3$
1157 vs	1140 vs	1130 sh	
1125 vs	1108 vs	1106 vs	$\nu_s CF_3$
992 s	920 m		^{10}B ν_{as}B-Cl
955 vs	903 s		^{11}B
831 vw	834 m	832 w	ν N-S
752 w	752 s	750 m	$\delta_s CF_3$
629 s	615 s	620 sh 608 m	δ XB$\overset{H}{N}$S
	579 vs	575 sh 556 m	
569 w			$\nu_s BCl_2$
500 vw	525 m	520 m	$\delta_{as}CF_3$
460 vw	465 m	462 w	ν C-S

Tab. 4.1.5. Zuordnungsvorschläge für die IR-Banden der Aminoborane mit vierfach koordiniertem Bor

$A \cdot X_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

X = Cl A = NMe_3 (21)	X = Br A = NMe_3 (22)	X = Cl A = Py (23)	$\left[\begin{matrix}Cl & SCF_3\\ & N\\ B\text{-}N & \\ Cl & Cl\end{matrix}\right]_2$ (24)	Schwingung
3028 - 2920 m 2690 s 2465 m	3028 - 2920 m 2695 s 2465 w	3140 - 3065 m 1530 m - 1460 m		ν C-H
1490 s - 1250 s 1145 vs	1490 s - 1254 m 1150 vs	1221 m 1024 m 748 s 676 m		δ C-H
1231 s 1207 vs	1229 s 1207 vs	1205 sh 1195 sh	1254 vs 1232 vs	^{10}B ^{11}B νB-N1
1179 vs 1131 vs	1183 vs 1130 vs	1170 vs - 1130 vs	1125 vs 1112 sh	$\nu_{as}CF_3$
1105 vs	1102 vs	1105 vs	1050 vs	$\nu_s CF_3$
986 s 968 vs 818 m	984 s 972 vs 812 m	1622 m 995 m 976 s		ν C-N und Py-Ring
885 m 870 s	711 m 699 m	882 m 871 m	940 s 920 s 904 s 888 m	^{10}B ^{11}B $\nu_{as}BX_2$/ $(B\text{-}N)_2$
850 sh 751 m	849 m 751 m	862 m 751 s	848 m 759 s	ν_{as} N-S $\delta_s CF_3$
732 m	n.b.	772 m 760 m	821 sh 810 vs 771 s 555 m	^{10}B ^{11}B $\nu_s BX_2$/ νN-Cl
708 w 690 m	711 m 699 m	711 m 699 m		^{10}B ^{11}B νB-N2
568 w 538 w	568 w 530 vw	560 w 535 vw	576 m 534 w	ν_sN-S/ $\delta_{as}CF_3$
468 w	468 w	468 w	485 m	νC-S
420 w	412 w	428 w		δ N-C

Tab. 4.1.6. Zuordnungsvorschläge für die IR-Banden der Trifluormethylmercaptoboran-Vergleichssubstanzen $B\text{-}S\text{-}CF_3$

$(Me_2N)_2BSCF_3$ (26)	Me_2BSCF_3 (27)	$MeB(SCF_3)_2$ (28)	Schwingung
3000 - 2800 m	3000 - 2900 m	2976 w 2920 vw	$\nu_{as}CH_3$
1549 s 1529 vs			^{10}B $\nu_{as}BN_2$ ^{11}B
(1529) 1455 m 1400 vs	1405 w 1310 s	1400 w 1312 m	δCH_3
1354 m			$\nu_s B\text{-}N$
1204 s 1183 s ? 1050 vs	960 vw 890 w 821 m	900 vw 830 w 770 m	ρCH_3 / $\nu_{as}NC_2$
1150 s,sh 1183 s 1135 sh	1190 s 1182 s	1182 vs 1166 vs 1110 s	$\nu_{as}CF_3$
1110 vs	1155 vs	1135 vs	$\nu_s CF_3$
	1190 s 1182 s		$\nu_{as}BC_2$
	1088 s 1075 vs	1075 s 1052 s	^{10}B $\nu_s B\text{-}C$ ^{11}B
		1018 s 1009 vs	^{10}B $\nu_{as}BS_2$ ^{11}B
890 m			$\nu_s N\text{-}C$
752 m	758 m	758 s	$\delta_s CF_3$
562 w	580 m	550 vw	$\nu B\text{-}S$ /
505 w	544 w	508 w	$\delta_{as}CF_3$
483 w	470 m	480 w	$\nu C\text{-}S$

4.2. Diskussion der Kernresonanz-Spektren

4.2.1. ^{19}F-NMR-Spektren

Ein wertvolles Hilfsmittel zur Charakterisierung der neuen Substanzen ist die ^{19}F-NMR-Spektroskopie. Die einfachen Spektren zeigen definierte Verschiebungsbereiche für die einzelnen fluororganischen Verbindungsklassen. Die $(CF_3S)_2N$-B- Gruppierung absorbiert, bezogen auf CCl_3F, zwischen 48,0 und 53,2 ppm ($(CF_3S)_2NH$: 54,9 ppm), die $CF_3SN(H)$B- Gruppe zwischen 54,0 und 55,3 ppm (CF_3SNH_2: 56,5 ppm) und die Gruppierung CF_3S-B zwischen 31,5 und 35,8 ppm ($B(SCF_3)_3$: 32,5 ppm). Die ^{19}F-Absorptionen des Cycloborazans 24 mit 60,2 und 60,7 ppm lassen sich nicht in diese Reihe einordnen. Einen großen Frequenzbereich überstreichen lediglich die Signale von >B-F - Gruppierungen, die zwischen 66,6 und 159,5 ppm liegen und wegen ihrer starken Linienbreite, durch Kopplung mit dem ^{11}B-Quadrupol, nur eine geringe Intensität aufweisen.

Die chemische Verschiebung des ^{19}F-Kerns wird hauptsächlich bestimmt durch die paramagnetischen Einflüsse der Elektronen auf den Kern. Eine verdichtete (polarisierte) Elektronenwolke verschiebt das ^{19}F-Resonazsignal nach hohem Feld (niedrige Frequenz) und damit zu niedrigen ppm-Werten[188]. Somit ist es möglich, über die ^{19}F-NMR-Spektroskopie, Einblicke in die Bindungsverhältnisse

der Trifluormethylmercaptoaminoborane zu erhalten. Die hohen Verschiebungen der Fluorborane erklären zwanglos den Bor-Fluor Doppelbindungsanteil. Die Elektronendichte des Fluoratoms ist verringert; es erfolgt Verschiebung nach hohem Feld.
Andererseits stellt der Schwefel keine Elektronen zu einer B-S Doppelbindung zur Verfügung, so daß für die Trifluormethylmercaptoborane eine Verschiebung zu niedrigem Feld resultiert[173].
Der Absorptionsbereich für Trifluormethylmercaptoaminoborane ist mit 7,3 ppm sehr eng, da die elektronischen Auswirkungen des Bors auf die γ-ständigen Fluoratome dieser Verbindungsklasse gering sind.

Für einige der neuen Verbindungen gestattet die ^{19}F-NMR-Spektroskopie Rückschlüsse auf die Konformation. So zeigt das Spektrum des Tetrakis(trifluormethylmercapto)-aminoborans 6 zwei Heptetts, die nach ihren Verschiebungen den Gruppen $(CF_3S)_2B$- bzw. $(CF_3S)_2N$- zugeordnet werden müssen. Die Aufspaltung der Signale über sieben Bindungen hinweg ist durch ^{19}F-^{19}F- Entkopplung nachgewiesen worden und deutet darauf hin, daß die B-N Bindung in diesem Aminoboran frei drehbar ist, eine $(B \leftarrow N)_\pi$ Bindung also nicht vorliegen kann.
Dieser Befund verdeutlicht die Sonderstellung der CF_3S-Aminoborane, da für Alkylaminoborane eine Rotationsbarriere zwischen 17 und 24 kcal/mol angegeben wird[86].

Eine weitere Long-range-Kopplung über acht Bindungen wird bei den gemischten Bis- und Triaminoboranen 10 und 15 beobachtet.

Bei allen Fluorsignalen führt die Nachbarschaft der ^{11}B- und ^{14}N-Kernquadrupole zu einer Linienverbreiterung, die durch Rotation der Quadrupole hervorgerufen wird.

Die ^{19}F-NMR-Verschiebungen der neuen Borverbindungen sind in Tabelle 4.2.1. aufgeführt. Das dimere Aminoboran $(F_2B\text{-}NMe_2)_2$ ist zwar bekannt, wurde jedoch noch nicht ^{19}F-NMR-spektroskopisch vermessen[71].

4.2.2. Protonen-NMR-Spektren

Die Protonenresonanzverschiebungen der neuen Borverbindungen werden in Tabelle 4.2.2. angegeben.

Geanangel und VanPaaschen haben Trimethylaminborane ^1H-spektroskopisch untersucht und von den gemessenen Verschiebungen der Trimethylaminogruppe auf die Lewis-Azidität der Borane geschlossen[189].

Vergleicht man diese Werte mit den Absorptionen der Addukte 21 und 22, so ergibt sich für die freien Aminoborane eine Lewis-Azidität entsprechend der des BF_3.

Die Verschiebungen der Trifluormethylmercaptoborane entsprechen denen der vergleichbaren Alkyl-halogenborane 71)190).

Schwierig ist die Interpretation der Protonenspektren der Aminoborane $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (8) und $H\text{-}B\left[N(SCF_3)_2\right]_2$ (17),

Tab. 4.2.1. ^{19}F-NMR Verschiebungen der untersuchten Borverbindungen, bezogen auf ext. $CFCl_3$ [ppm]

Verbindung	$\delta^{19}F$ $N(SCF_3)_2$	$\delta^{19}F$ $NHSCF_3$	$\delta^{19}F$ $>BSCF_3$	$\delta^{19}F$ $>B-F$	J_{F-F} [Hz]
$Cl_2B-N(SCF_3)_2$	52,1 s				
$Br_2B-N(SCF_3)_2$	51,8 s				
$(CF_3S)_2B-N(SCF_3)_2$	52,2 h		31,5 h		1,01
$F_2B-N(SCF_3)_2$	52,9 t			113,4m	2,22
$H_2B-N(SCF_3)_2$	52,5 s				
$(CH_3)_2B-N(SCF_3)_2$	53,1 s				
$(CF_3SNH)_2B-N(SCF_3)_2$	53,2 h	54,8 h			1,46
$CF_3S(F)B-N(SCF_3)_2$	52,0 d		33,3 d	66,6 m	9,95/ 2,25
$CF_3S(Cl)B-N(SCF_3)_2$	51,6 s		35,5 s		
$CF_3S(Br)B-N(SCF_3)_2$	51,5 s		35,7 s		
$ClBrB-N(SCF_3)_2$	52,0 s				
$CF_3SHNClB-N(SCF_3)_2$	52,5 q	54,5 m			0,53
$F-B[N(SCF_3)_2]_2$	52,5 d			87,2 m	1,35
$H-B[N(SCF_3)_2]_2$	53,1 d				0,25H
$Cl_2B-NHSCF_3$		54,0 d			0,33H
$Cl-B(NHSCF_3)_2$		54,7 s			
$B(NHSCF_3)_3$		55,3 s			
$Me_3N\cdot Cl_2B-N(SCF_3)_2$	49,1 s				
$Me_3N\cdot Br_2B-N(SCF_3)_2$	48,0 s				
$Py\cdot Cl_2B-N(SCF_3)_2$	51,0 s				
$Py\cdot B(NHSCF_3)_3$		54,5 s			
$(Cl_2B-NClSCF_3)_2$	60,2 s und 60,7 s				
$(F_2B-NMe_2)_2$				159,5q	15,7B
$(Me_2N)_2B-SCF_3$			31,5 s		
$(CH_3)_2B-SCF_3$			35,8 b		
$CH_3-B(SCF_3)_2$			34,1 m		0,80H

Abkürzungen: s = Singulett; b = breit; d = Duplett; t = Triplett; q = Quadruplett; m = unauflösbares Multiplett; H = $^{19}F-^{1}H$ Kopplung; B = $^{19}F-^{11}B$ Kopplung.

da die Banden , infolge von Quadrupolkopplungen, extrem breit sind.

4.2.3. ^{11}B-NMR-Spektren

Die Elektronendichte am Boratom läßt sich relativ einfach mit Hilfe der ^{11}B-Kernresonanzspektroskopie bestimmen. Mit zunehmender Elektronendichte am Bor verschiebt sich das ^{11}B-NMR-Signal zu höherem Feld (tiefere Frequenz) und es ergeben sich höhere ppm-Werte[191]. So liegen die Resonanzen für Aminborane, mit einem formalen Elektronenoktett am Bor, um 0 ppm[192)193)] (gemessen gegen $BF_3 \cdot OEt_2$), während die Verschiebung von sp^2 hybridisiertem Bor bis auf -86,5 ppm (BEt_3) abfällt[192].

In den letzten Jahren sind mehrere Arbeiten erschienen, die sich ausführlich mit der ^{11}B-chemischen Verschiebung der Bor-Stickstoff Verbindungen befassen[194)-199].

In den Alkylaminoboranen wird durch die partielle Doppelbindung zwischen Bor und Stickstoff ein Elektronenoktett am Bor angestrebt. Die chemische Verschiebung des ^{11}B-Kerns dieser Verbindungen liegt zwischen -20 und -45 ppm, je nach den elektronischen Eigenschaften der Substituenten am Bor.

Für die neu dargestellten Bis(trifluormethylmercapto)-aminoborane wird eine um 10 bis 20 ppm niedrigere Verschiebung gemessen, als für die Alkylhomologen (vgl. Tab. 4.2.2.). Diese Tatsache ist ein weiterer Beweis,

daß das freie Elektronenpaar des Stickstoffs über die CF_3S-Gruppen delokalisiert ist und nicht das freie p_z-Orbital des Bors besetzt.
Wie erwartet bewirkt auch die eine CF_3S-Gruppe in den Mono(trifluormethylmercapto)aminoboranen eine Delokalisierung des freien Elektronenpaares zu Ungunsten des Bors. Der Effekt ist jedoch erheblich geringer als bei den Bis(mercapto)aminoboranen.

Interessant ist die geringe Abweichung der chemischen Verschiebungen der Trifluormethylmercapto-alkylborane 26, 27 und 28 und $B(SCF_3)_3$ von denen der Methylmercapto-alkylborane[156]. Dieser Vergleich (Tab. 4.2.2.) legt die Vermutung nahe, daß eine elektronische Wirkung der CF_3-Gruppe über den Schwefel hinaus von geringer Bedeutung ist. Die Fähigkeit der CF_3S-Gruppe, Elektronen zu delokalisieren, scheint allein von den unbesetzten d-Orbitalen des Schwefels auszugehen[89]. Allerdings stehen noch zu wenige Vergleichssubstanzen zur Verfügung, an Hand derer diese Vermutung belegt werden könnte.

Charakteristisch für die vermessenen Aminoborane ist die ungewöhnlich große Halbwertsbreite der Signale, die in einigen Fällen mehr als 200 Herz beträgt! Für diese Linienverbreiterung wird die Bor-Stickstoff Quadrupol-Quadrupolkopplung und die Kopplung mit den benachbarten Fluor- oder Wasserstoffatomen verantwortlich gemacht.

Tab. 4.2.2. ^{1}H- und ^{11}B-NMR Verschiebungen der untersuchten Borverbindungen und einiger Alkyl-Vergleichssubstanzen, bezogen auf int.TMS bzw. ext. $BF_3 \cdot OEt_2$ [65)71)108)191)]

Verbindung	$\delta^{11}B$ [ppm]	$\delta^{1}H$ [ppm]	Vergleichssubstanzen $\delta^{11}B$ [ppm]	
$Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	-41,0		-30,8	$Cl_2B\text{-}NMe_2$
			-34,7	$Cl_2B\text{-}NCl_2$
$Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	-39,3		-25,7	$Br_2B\text{-}NMe_2$
$(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	-52,8		-43,4	$(MeS)_2B\text{-}NMe_2$
$F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	-18,0		(-22)	$F_2B\text{-}NMe_2$
$H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	-49,5	4,1 q	-37,1	$H_2B\text{-}NMe_2$
$(CH_3)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	-62,4	0,91	-44,6	$Me_2B\text{-}NMe_2$
$(CF_3SNH)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	-29,1	4,76 b		
$CF_3S(F)B\text{-}N(SCF_3)_2$	-34,4		-24,4	$ClFB\text{-}Et_2$
$CF_3S(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$	-42,5			
$CF_3S(Br)B\text{-}N(SCF_3)_2$	-45,9			
$CF_3SHNClB\text{-}N(SCF_3)_2$	-34,6	5,62 b		
$F\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$	-25,7		-21,8	$F\text{-}B(NMe_2)_2$
$H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$	-42,9	5,4 b	-28.6	$H\text{-}B(NMe_2)_2$
$Cl_2B\text{-}NHSCF_3$	-36,8	5,66 b	-30,6	$Cl_2B\text{-}NHBu^t$
$Cl\text{-}B(NHSCF_3)_2$	-31,9	4,96 b		
$B(NHSCF_3)_3$	-31,4	4,68 b	-24,6	$B(NHMe)_3$
$Me_3N\cdot Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	- 9,1	2,98 b	-10,2	$Me_3N\cdot BCl_3$
$Me_3N\cdot Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	- 5,4	3,01	+ 3,1	$Me_3N\cdot BBr_3$
$Py\cdot Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	- 6,8	9,3-8,2	- 7,7	$Py\cdot BCl_3$
$(Cl_2B\text{-}NClSCF_3)_2$	- 4,1		-10,4	$(Cl_2B\text{-}NMe)_2$
$(Me_2N)_2B\text{-}SCF_3$	-29,1	2,79	-34,6	$(Me_2N)_2B\text{-}SMe$
$(CH_3)_2B\text{-}SCF_3$	-75,4	1,02	-73,6	$Me_2B\text{-}SMe$
$CH_3\text{-}B(SCF_3)_2$	-66,7	1,32	-66,3	$Me\text{-}B(SMe)_2$
$B(SCF_3)_3$ [108)]	-57,9		-60,3	$B(SMe)_3$
$Cl\text{-}B(SCF_3)_2$	-57,0		-58,6	$Cl\text{-}B(SMe)_2$
$Cl_2B\text{-}SCF_3$	-52,8		-51,8	$Cl_2B\text{-}SMe$

Abkürzungen: siehe Tab. 4.2.1.

4.3. Diskussion der Massenspektren

Zur Bestätigung der Strukturen der neuen Aminoborane werden neben den IR-, Raman- und NMR-Spektren auch die Daten der Massenspektren hinzugezogen. Da Bor zwei natürlich vorkommende Isotope ^{11}B und ^{10}B im Verhältnis 4 : 1 hat, ist die Auswertung der Massenspektren relativ einfach. Durch statistische Berechnungen nach Kienitz[200] können die Isotopenmuster für Bruchstücke mit mehreren Bor-, Chlor- und Bromatomen nachvollzogen werden, so daß auch die Analyse komplexer Molekülpeaks gelingt.

Obwohl schon eine recht große Zahl von Bor-Stickstoff Verbindungen massenspektroskopisch untersucht ist, läßt sich ein einheitliches Abbauschema für Aminoborane nicht aufstellen[201].

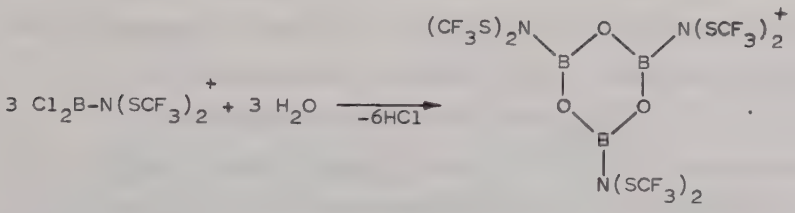
Die Massenspektren der neuen Aminoborane zeigen den Molekülpeak recht intensiv. Neben dem erwarteten N-S-Bindungsbruch[12] verläuft der Abbau der Moleküle unter Spaltung einer B-N Bindung, so daß als Bruchstück stets $(CF_3S)_2N^+$, teilweise hydrolysiert zu $(CF_3S)_2NH$ oder CF_3SNH^+, teilweise hydrolysiert zu CF_3SNH_2, erscheint. Dementsprechend schwach ist zumeist der Peak 101 für CF_3S^+.

Die Aminochlorborane zeigen zusätzlich die Fragmente BCl_2^+ und BCl^+.

Bis auf den bekannten Abbau der Bruchstücke $(CF_3S)_2N^+$

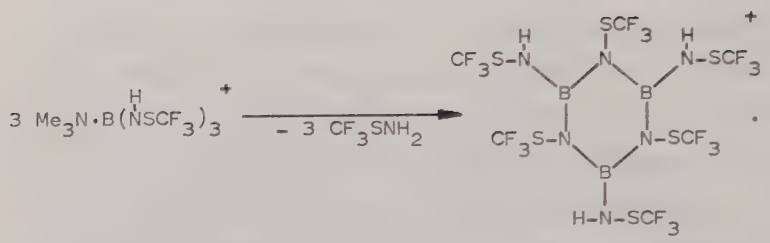
und CF_3SNH^+ [12], sind systematische Umlagerungsreaktionen der beschriebenen Aminoborane im Massenspektrum nicht zu beobachten. Die Fragmentierung der reinen Substanzen ist häufig schlecht zu verfolgen, da die Spektren von Hydrolyseprodukten überlagert sind. Die Hydrolyse der Borverbindungen konnte nicht ausgeschlossen werden, da ein Probeneinlaß unter Luftausschluß bei den vorhandenen Geräten nicht möglich ist.

So sind Molekülpeaks mit der hohen Masse um 729 durch Hydrolysereaktionen zu erklären, die bei Amin-amino-chlorboranen auftreten. Hierbei werden die Bor-Halogen Bindungen hydrolytisch gespalten und das Molekül lagert sich zu einem Boroxin um:



Dieses Produkt ist im Massenspektrometer außerordentlich stabil und haftet fest am Elektrodenmaterial.

Eine andere Cyclisierung wird bei einigen Mono(trifluormethylmercapto) aminoboranen und ihren (unbeständigen) Trimethylaminaddukten beobachtet. Unter Abspaltung von CF_3SNH_2 oder CF_3SCl und NH_4Cl, lagern sie sich in Borazine um:

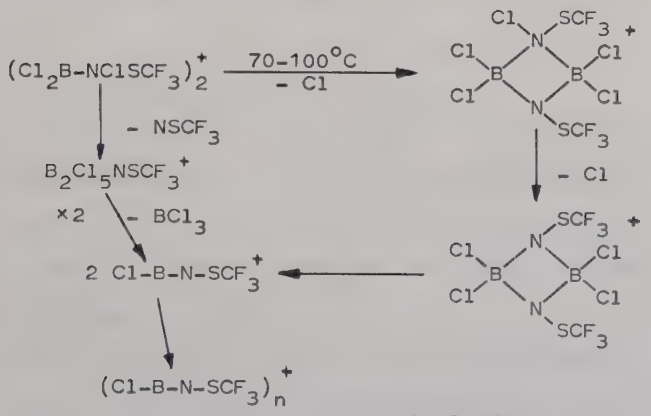


Hiebei tritt als Nebenreaktion sogar eine Umsetzung von $CF_3SN(H)\text{-}B\lessgtr$ mit CF_3S^- zu $(CF_3S)_2N\text{-}B\lessgtr$ ein, so daß Molekülpeaks bis zu 926 gefunden werden!
Die Abbaumuster dieser Moleküle überdecken das der Ausgangssubstanz und verhindern eine eindeutige Zuordnung der Peaks.

Bis auf $Me_3N\cdot Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ zeigt kein Amin-aminoboran einen Molekülpeak. In der Gasphase dissoziieren die Addukte in das Aminoboran, das als Molekülpeak stark hervortritt und in die Stickstoff-Base. Diese Dissoziation erklärt die gute Sublimierbarkeit der Feststoffe. Etwa die gleiche Intensität wie die Signale der Aminoboran Bruchstücke weisen die Aminboran Fragmente $Me_3N\cdot BX_2^+$ bzw. $Py\cdot BCl_2^+$ in den Spektren der Addukte auf und bestätigen somit die extrem lange und schwache Bor-Stickstoff Bindung der vorliegenden Aminoborane.
Da die Moleküle mit vierbindigem Bor sich langsamer hydrolytisch zersetzen als die Aminoborane, lassen sich auch extrem empfindliche Substanzen wie $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

über ihr Trimethylamin-Addukt, das bei Raumtemperatur zerfließt und nicht charakterisiert werden kann, massenspektroskopisch vermessen.

Mit Hilfe des Massenspektrums gelingt es, die Struktur des Dicycloborazans $(Cl_2B\text{-}NClSCF_3)_2$ zu klären. Wie bei anderen viergliedrigen Cycloborazanen[201)202)] erscheint der Molekülpeak bei 464 sehr schwach. Trotzdem weist das intensive Signal $M^+ - Cl$ bei 429 auf ein cyclisch dimeres Aminoboran hin, dessen N-Cl Bindung leicht gespalten wird, so daß auch der Peak bei 393 für $M^+ - 2Cl$ deutlich hervortritt. Als Folge dieser Chlorabspaltung dissoziiert das Molekül im Massenspektrometer in $Cl_2B\text{-}N\text{-}SCF_3^+$, das nach erneuter Eliminierung von Chlor Vier-, Sechs- und Achtringe bildet:



Bei tieferen Temperaturen verläuft die Fragmentierung anders; der Peak M^+ - Cl (429) verändert sich jedoch nicht.

Da die Thermolyseprodukte von $(Me_2N)_2B\text{-}SCF_3$ nicht getrennt werden konnten (vgl. Kap. 3.4.2.), erweist sich neben dem ^{19}F-NMR- das Massenspektrum als ein wichtiges Hilfsmittel zur Charakterisierung der Produkte und zur Aufklärung des Zersetzungsmechanismusses.

4.4. Einfluß der Trifluormethylmercaptogruppe auf die B-N Bindung in Aminoboranen

Wie in Kap. 2.2. erwähnt, bewirkt ein + I oder + M - Effekt eine Verstärkung der B-N Bindung, während elektronenziehende Gruppen, besonders am Stickstoff, die Bindungsordnung durch Delokalisation des freien N-Elektronenpaares senken.

Dieser Effekt macht sich bei den CF_3S- substituierten Aminoboranen deutlich bemerkbar. Die d-Orbitale des Schwefels sind in der Lage, das freie Elektronenpaar des Stickstoffs aufzunehmen. Ungeklärt ist lediglich, warum der Schwefel mit seinen energetisch weit höher liegenden freien d-Atomorbitalen in diesem Fall weit nucleophiler ist als das Boratom mit einem freien p-Atomorbital niedrigerer Energie. Eine qualitative, jedoch recht unbefriedigende Erklärung liefert die Elektronegativität nach Pauling[134], wonach dem Schwefel ein Wert von 2,5, dem Bor hingegen nur 2,0 zukommt.

Eine quantitative energetische Beschreibung der Molekülorbitale bleibt einem Photoelektronenspektrum vorbehalten, das bei einfachen Alkylamino-halogenboranen schon mit Erfolg zur Beschreibung der Bor-Stickstoff Bindung angewandt wurde[203].

Mit steigender CF_3S-Substitution am Stickstoff verschieben sich die B-N Valenzschwingungen zu niedrigen Wellenzahlen (Einfachbindung). Die Bindungskraftkonstanten

und der Bindungsgrad nimmt ab (Tab. 4.4.). Entsprechend wenig abgeschirmt zeigt sich der Borkern in der ^{11}B-NMR-Spektroskopie. Sehr schwach wirkt sich jedoch die CF_3S-Substitution am Boratom auf die spektroskopischen Eigenschaften aus, da das freie N-Elektronenpaar über Bor hinweg von der CF_3S- Gruppe nicht mehr beeinflußt wird.

Als interessant erweist sich ein Vergleich mit den CF_3S-substituierten Alkenen, die Harris 1967 isoliert und vermessen hat[204]. Während die C=C Valenzschwingung in alkylierten Alkenen um 1650 cm^{-1} liegt[205], findet Harris für $(CF_3S)_2C=C(SCF_3)_2$ eine C=C Valenzschwingung von 1450 cm^{-1} [204]. Die CF_3S- Gruppen wirken sich also auch auf die wohldefinierte C=C Doppelbindung schwächend aus und vermögen ihr Elektronen zu entziehen.

Tab. 4.4. B-N Bindung in Aminoboranen

Verbindung	ν_{BN} [cm^{-1}]	f [mdyn/Å]	d_o [Å]	Bdo.Ordn.[134]	$\delta^{11}B$ [ppm]
$Cl_2B\text{-}NMe_2$	1525	7 - 8	1,38	1,91	-30,8
$B(NMe_2)_3$	1384	~6	1,43	1,68	-27,3
$Cl_2B\text{-}N(SiMe_3)_2$	1293	6,01			
$Br_2B\text{-}N(SiMe_3)_2$	1286	5,96			
$Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	1209	5,30	1,56	1,09	-41,0
$Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$	1201	5,22			-39,3
$Cl_2B\text{-}N(SiCl_3)_2$	1175	4,90			-43,6

Literatur: 67)122)125)134)167)169)192)206)

5. EXPERIMENTELLER TEIL

5.1. Allgemeines

Alle Versuche wurden unter strengem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in einer Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Zum Umfüllen der Substanzen und zur Probenvorbereitung diente eine Trockenbox mit Argonatmosphäre[207].
Die Reinigung und Trocknung der verwendeten Lösungsmittel geschah nach bekannten, in der Literatur hinreichend beschriebenen Verfahren.
Zur Identifizierung von Produkten dienten die ^{19}F-, ^{11}B- und Protonen-Kernresonanzspektroskopie, sowie Infrarotspektren. Von einer Reihe Substanzen konnte außerdem ein Massenspektrum erhalten werden. Alle neuen Verbindungen wurden erst nach NMR-spektroskopischer Reinheitsprüfung analysiert.

5.2. Analysenmethoden

Quantitative Analysen

Kohlenstoff-, Wasserstoff-, Stickstoff-, Schwefel- und Halogenbestimmungen sind im "Mikroanalytischen Labor" des Lehrstuhls für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum durchgeführt worden.

NMR-Spektren

Die Protonenresonanzspektren sind mit einem Varian A 60 Spektrometer bei 60 MHz aufgenommen und die Verschiebungen gegen Tetramethylsilan als innerem Standard berechnet worden.

Zur Aufnahme der ^{19}F-NMR Spektren diente ein Bruker HX-60/5 Spektrometer[x]. Wenn nicht anders vermerkt, erfolgten die Messungen an den reinen Substanzen mit ca. 10 % C_6F_6 als innerem Standard. Die chemischen Verschiebungen wurden auf CCl_3F als Bezugssubstanz umgerechnet.

Die ^{11}B-NMR Spektren wurden mit einem Bruker 90 MHz Spektrometer[xx] in Hexafluorbenzol als "Lock-Substanz" zur Feldstabilisierung aufgenommen. Als äußerer Standard diente BF_3-Ätherat. Chemische Verschiebungen zu tiefem Feld erhielten negative Vorzeichen.

Infrarot-Spektren

der Flüssigkeiten sind in Kapillarschicht mit einem

---

[x] Herrn Prof. Dr. H. Marsmann vom Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität danke ich für die Aufnahme der ^{19}F-NMR Spektren sowie für die Auswertung einer Dampfdruckkurve.

[xx] Herrn Dr. W. Dietrich vom Lehrstuhl für Analytische Chemie der Ruhr-Universität Bochum danke ich für die Ausführung der ^{11}B-NMR Messungen.

Perkin-Elmer Gitterspektrophotometer 125 aufgenommen worden. Um der Hydrolyse vorzubeugen, mußten die KBr-Platten bei leichtflüchtigen Verbindungen mit KEL-F-Fett abgedichtet werden. Die Spektren gasförmiger und leicht zersetzlicher Substanzen wurden in einer 10 cm langen Gasküvette, die der Feststoffe als KBr-Preßlinge bzw. als Nujol-Verreibung aufgezeichnet.

Massenspektren

sind mit einem Varian MAT-CH 5 aufgenommen worden. Die Messungen erfolgten, wenn nicht anders angegeben, bei Raumtemperatur, einer Energie von 70 eV und einem Emissionsstrom von 100 μA. Die Proben gelangten über eine Schubstange direkt in den Ionisierungsraum.
Bei komplexen Isotopengemischen wird der intensivste Peak angegeben. Die Intensitäten der übrigen Isotopenmassen lassen sich nach Kienitz[200] berechnen.

Eine Dampfdruckkurve

wurde mit dem Computer im Rechenzentrum der Ruhr-Universität Bochum mit dem Programm SIDE nach der Methode der kleinsten Quadrate ausgewertet[x].

Die Molekülstruktur

des Amin-amino-dichlorborans wurde mit einem Siemens AED-Diffraktometer mit Cu Kα-Strahlung vermessen und die Signale nach der Methode der kleinsten Quadrate mit

Hilfe der EDV-Anlage des Max-Planck-Institutes für Kohlenforschung, Mülheim, mit einem Programm von C. Krüger verarbeitet[xxx].

Die Ramanspektren

sind mit einem Cary Modell 82 Ramanspektrometer mit Argon-Ionenlaser mit einer Emissionslinie von 514,5 nm und 650 mW aufgezeichnet worden.

[xxx] Herrn Dr. C. Krüger vom Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim, danke ich für die Bestimmung der Molekülstruktur.

5.3. Ausgangsverbindungen

Trifluormethylmercaptoamin CF_3SNH_2 (2)

Das Amin wird nach einer modifizierten Methode von Emeléus und Nabi[7], beschrieben von Lorenz[12], synthetisiert.

Mit Hilfe einer Stock'schen Vakuumapparatur werden 52,5 g (3,5 mol) trockenes Ammoniak und 34,1 g (0,25 mol) Trifluormethylsulfensäurechlorid in einen mit flüssigem Stickstoff gekühlten Stahlautoklaven von 300 ml Inhalt kondensiert. Den verschlossenen Autoklaven läßt man in einem Bombenraum über Nacht auf Raumtemperatur auftauen und destilliert anschließend die flüchtigen Bestandteile im Vakuum langsam in eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Falle. Durch mehrmaliges Fraktionieren von Falle zu Falle bei 0,1 bis 0,3 Torr erhält man bei -75°C 95 bis 98 %-iges Trifluormethylmercaptoamin, während sich bei -196°C Ammoniak abscheidet. Zur gänzlichen Entfernung des NH_3 wird das Rohprodukt in eine Falle auf körniges $CaCl_2$ kondensiert (pro 10 g Rohprodukt ca. 10 g $CaCl_2$) und zwei bis drei Tage bei Zimmertemperatur stehengelassen. Dann wird das CF_3SNH_2 im Vakuum ohne Erwärmen vom $CaCl_2$ getrennt, indem es in eine andere, mit Stickstoff gekühlte Falle, destilliert wird. Das auf diese Weise erhaltene CF_3SNH_2 ist sehr rein und braucht nicht weiter getrocknet zu werden.

Ausbeute: 20,0 g (75% d.Th.) $n_D^{20} = 1.3508$

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 56,5 ppm; ^{1}H-NMR: δ(H-N) = 3,10 ppm (b).

Bis(trifluormethylmercapto)amin $(CF_3S)_2NH$ (1)

Zur Synthese von 1 aus CF_3SNH_2 und CF_3SCl wird die, ebenfalls von Lorenz[20] überarbeitete, Methode von Emeléus/Nabi[7] angewandt.

In einen 1 l-Dreihalskolben, ausgestattet mit Gaseinleitungsrohr, KPG-Rührer und auf -35°C gekühltem Rückflußkühler mit aufgesetztem $CaCl_2$-Trockenrohr, werden unter Rühren in eine Lösung von 175,4 g (1,5 mol) CF_3SNH_2 und 118,4 g (1,5 mol) Pyridin (oder 88,7 g = 1,5 mol Trimethylamin) in 300 ml CCl_3F bei -50 bis -60°C 204,5 g (1,5 mol) CF_3SCl innerhalb von zwei Stunden eingeleitet. Anschließend wird das Lösungsmittel bei -30 bis -20°C im Vakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle destilliert. Der verbleibende Rückstand wird mit Eiswasser behandelt, wobei sich das ausgefallene Pyridiniumchlorid (Trimethylammoniumchlorid) löst und das Produkt, verunreinigt mit CCl_3F, $(CF_3S)_3N$ und etwas gelöstem Ammoniumsalz, sich als schwere Phase am Boden abscheidet. Diese wird mit einem Scheidetrichter getrennt, zweimal mit 150 ml Eiswasser geschüttelt, mit Na_2SO_4 getrocknet und zur Abtrennung des gelösten Pyridiniumchlorids im Vakuum von Falle zu Falle vorfraktioniert. Die bei -55°C kondensierte Fraktion wird über eine Drehbandkolonne destilliert.

Die Fraktion Sdp. 76 - 78°C / 760 Torr ergibt 230,6 g reines $(CF_3S)_2NH$. Das entspricht einer Ausbeute von 71 % d.Th.

n_D^{20} = 1,3546 ρ_{20} = 1,552 g/cm^3

^{1}H-NMR: δ(H-N) = 4,50 ppm (b)

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$= 54,84 ppm (d) J_{F-H} = 0,62 Hz

Bevor das Produkt mit Borverbindungen umgesetzt wird, erfolgt nochmalige Trocknung unter Rückfluß über P_4O_{10} und erneute Destillation des Amins unter Stickstoffatmosphäre.

Tris(trifluormethylmercapto)amin $(CF_3S)_3N$ (3)

Nach Haas und Schott[9] lassen sich geringe Mengen $(CF_3S)_3N$ vorteilhaft in einer Bombenreaktion herstellen. Zu 30.0 g (256,5 mmol) CF_3SNH_2 werden 69,5 g (510,0 mmol) CF_3SCl und 32,0 g (543 mmol) Trimethylamin in ein 300-ccm-Bombenrohr bei -196°C kondensiert. Während des langsamen Erwärmens homogenisieren sich bei -60°C die drei flüssigen Reaktionspartner und die Ausscheidung von Trimethylammoniumchlorid setzt ein. Man hält auf -60°C, um eine langsame kontrollierbare Reaktion zu erhalten. Nach 12 Stunden werden die flüchtigen Produkte in eine Kühlfalle kondensiert und durch fraktionierte Destillation gereinigt. Das bei 99°C / 754 Torr übergehende Produkt kann sofort weiter eingesetzt werden.

Ausbeute: 57,5 g (71 % d.Th.) ^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 53,0 ppm

Bis(trifluormethylmercapto)quecksilber $Hg(SCF_3)_2$

$Hg(SCF_3)_2$ wird nach einer modifizierten Methode von Man, Coffman und Muetterties[208], beschrieben von Downs[209], synthetisiert.

In einem Autoklaven werden 119,3 g (0,5 mol) Quecksilber-II-fluorid, das durch Fluorierung von $HgCl_2$ mit elementarem Fluor gewonnen wird, mit 76 g (1,0 mol) Schwefelkohlenstoff 3 Stunden auf 150 bis 180°C erhitzt. Nach dem Abkühlen filtriert man die CS_2-Lösung des $Hg(SCF_3)_2$ von unlöslichem HgS ab und extrahiert den Rückstand mit ca. 100 ml Schwefelkohlenstoff. Nach Vereinigung der Filtrate wird das Lösungsmittel abdestilliert.

Die weitere Reinigung der farblosen Kristalle erfolgt durch Sublimation bei 30°C / 0,1 Torr.

Ausbeute: 56,7 g (84,5 % d.Th.)

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 21,0 ppm

Trimethylboran $(CH_3)_3B$

$(CH_3)_3B$ wird nach einer Vorschrift von Wiberg und Krüerke[210] synthetisiert.

Ein mit 36 g (1,5 mol) Magnesiumspäne beschickter 1-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Rückflußkühler, an den zwei auf -90°C gekühlte Kühlfallen angeschlossen sind, die mit einem Hg-Überdruckventil abgedichtet werden, wird mit trockenem Stickstoff gespült und ausgeheizt.

25 ml einer Lösung von 94 g (1,5 mol) CH_3J in 150 ml trockenem Äther werden rasch zugetropft. Nachdem die Reaktion eingesetzt hat, wird mit Wasser gekühlt und in zwei Portionen 200 ml trockener Äther zugegeben. Unter Kühlen des Reaktionskolbens tropft man den Rest der CH_3J-Lösung zu und erhitzt anschließend zum schwachen Sieden.

Nach Beendigung der Grignard-Reaktion werden unter Stickstoffatmosphäre zu der Lösung 63,8 g (0,45 mol) BF_3-Ätherat zugetropft. Das entstehende Trimethylboran (Sdp. -22°C) kondensiert in den Kühlfallen und wird zur Reinigung nochmals von Falle zu Falle fraktioniert.

Ausbeute: 19 g (76 % d.Th.)

Die Reinheit des Produktes wird IR-spektroskopisch bestimmt[211].

Dimethylbromboran $(CH_3)_2BBr$ und Methyldibromboran CH_3BBr_2

Die Darstellung der Methylbromborane [106] erfolgt nach einer Vorschrift von Goubeau und Schabacher[212] durch Ligandenaustausch:

$$BBr_3 + B(CH_3)_3 \xrightarrow{300^\circ C} (CH_3)_2BBr + CH_3BBr_2.$$

$(CH_3)_2BBr$: In ein 250 ml Bombenrohr werden 5,01 g (20 mmol) Bortribromid und 45 mmol Trimethylboran einkondensiert. Nach dem Abschmelzen wird das Rohr 16 Stdn. auf 300°C erhitzt. Die Trennung des $(CH_3)_2BBr$

(Sdp. 31,3°C / 760 Torr) von überschüssigem Trimethylboran (Sdp. -22°C / 760 Torr) geschieht durch fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle.

Ausbeute: 6,88 g (95 % d.Th.) spektroskopisch reines Produkt.

CH_3BBr_2: 11.95 g (47,7 mmol) Bortribromid und 19,7 mmol Trimethylboran werden in ein 250 ml Bombenrohr einkondensiert und auf 300°C erhitzt. Das Produkt wird nach 16-stündiger Reaktionszeit in einen Destillationskolben kondensiert und unter strengem Luftausschluß (die Methylborane sind selbstentzündlich!) über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Die Fraktion zwischen 60 und 63°C / 760 Torr (Literatur: 60°C[210]) wird als IR-spektroskopisch reines Methyldibromboran abgenommen und in ein Glasrohr eingeschmolzen.

Ausbeute: 9,15 g (84 % d.Th.).

Tris(dimethylamino)boran[41,69,72,166] $(Me_2N)_3B$

Ein 250 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (der über zwei Kühlfallen mit einer Stock'schen Vakuumapparatur verbunden ist), wird mit 0,67 mol Dimethylamin und 100 ml trockenem Pentan beschickt und auf 0°C abgekühlt. Innerhalb von 30 Minuten tropft man eine Lösung von 25,33 g (101 mmol) Bortribromid in 75 ml Pentan zu der Mischung. Der farblose Niederschlag von Dimethylammoniumbromid wird unter

Luftausschluß abfiltriert[207] und mit ca. 50 ml Pentan gewaschen. Im Vakuum (50 Torr / 0°C) wird das Lösungsmittel abdestilliert und der schwerflüchtige, wasserklare Rückstand über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert.

Sdp. 83 - 85°C / 100 Torr

Ausbeute: 8,07 g (56 % d.Th.).

Bis(dimethylamino)bromboran[41,72] $(Me_2N)_2BBr$

Die Versuchsapparatur besteht aus einem 100 ml Zweihalskolben mit Magnetrührer, Tropftrichter und einem Rückflußkühler, der über zwei Kühlfallen mit der Vakuumapparatur verbunden ist. 4,15 g (15,7 mmol) Bortribromid in 20 ml Pentan werden innerhalb von 30 Minuten zu einer stark gerührten Mischung von 4,79 g (33,3 mmol) $(Me_2N)_3B$ in 40 ml Pentan bei -50 bis -40°C getropft. Das Lösungsmittel wird bei 1,5 Torr schnell abgepumpt und das Produkt anschließend von Falle zu Falle fraktioniert kondensiert.

Ausbeute: 7,57 g (84,5 % d.Th.) farbloses, stark hydrolyseempfindliches $(Me_2N)_2BBr$.

Als Borhalogenide werden käufliche Präparate mit einem Reinheitsgrad $\geq$ 98 % eingesetzt.

5.4. Beschreibung der Versuche

Die Synthesebeschreibungen sind nach fortlaufender Numerierung (siehe Tab. 4.1.) geordnet.
Die Versuchsapparatur zur Darstellung von Aminoboranen besteht aus einem Reaktionskolben mit Tropftrichter und Magnetrührer. Über einen Rückflußkühler und zwei hintereinandergeschaltete Kühlfallen ist das Reaktionsgefäß mit einer Stock'schen Vakuumapparatur verbunden. Es besteht die Möglichkeit, die einzelnen Teile der Versuchsapparatur getrennt zu evakuieren oder mit Inertgas zu spülen. Zur Sicherheit ist ein Quecksilber-Überdruckventil eingebaut.

Bis(trifluormethylmercapto)amino-dichlorboran

$Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (4)

In einer typischen Umsetzung werden 30,70 g (141 mmol) $(CF_3S)_2NH$ und 33,0 g (280 mmol) Bortrichlorid in einen 100 ml Reaktionskolben der oben beschriebenen Apparatur einkondensiert. Der Rückflußkühler wird auf -23°C eingestellt, während die Kältebäder der Kühlfallen auf -80°C bzw. -197°C gehalten werden. Die Reaktion erfolgt unter trockenem Stickstoff ohne Lösungsmittel bei 35°C und Normaldruck und ist nach ca. 60 Stdn. beendet.
Ausbeute an HCl: 140,2 mmol (~100 %).
Neben dem überschüssigen BCl_3 wird eine geringe Menge CF_3SCl nachgewiesen.

Die Reinigung des rohen $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ geschieht durch fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle und ergibt eine Ausbeute von 37,10 g (88,5 % d.Th. farblose an der Luft stark rauchende Flüssigkeit).

$C_2BCl_2F_6NS_2$ (297,86)

Ber.	C 8,06	N 4,70	Cl 23,80
Gef.	C 8,19	N 4,90	Cl 23,66

^{19}F-NMR: δ (CF_3S) = 52,1 ppm (s)

^{11}B-NMR: δ (B) = -41,0 ppm

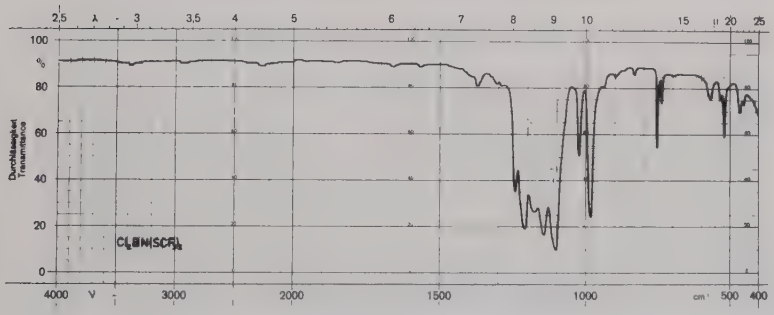


Abb. 5.4a.

IR-Spektrum (fl.):

1373 (w), 1242 (s), 1209 (vs), 1178 (vs), 1143 (vs), 1102 (vs), 1023 (m), 983 (vs), 899 (vw), 833 (vw),

753 (m), 738 (w), 569 (w), 533 (w), 521 (m), 467 (m), 452 /cm (w).

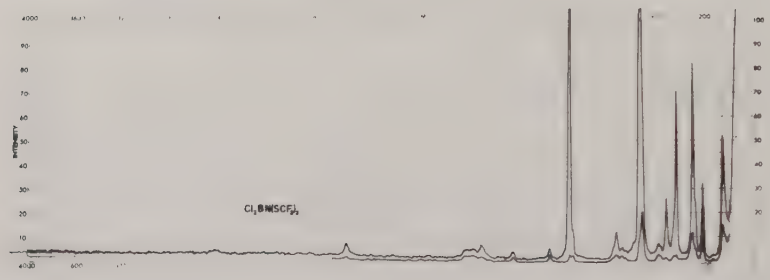


Abb. 5.4b.

Raman-Spektrum (fl.):

1678 (w, dp), 1190 - 1145 (vw, dp), 1118 (w, p), 990 (vw, dp), 840 (w, dp), 760 (vs, p), 746 (m, p), 565 (m, p), 540 (vw, dp), 530 (vw, dp), 460 (vs, p), 390 (w, p), 358 (w, p), 319 (m, p), 250 (m, p), 210 (m, p), 168 (vw, dp), 124 /cm (m, p).

Massenspektrum:

gemessen an $Me_3N \cdot Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ bei 100°C

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)] :

297, M^+ (18); 228, $M^+\text{-}CF_3$ (2,8); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (2,6); 196, $M^+\text{-}SCF_3$ (38); 159, $Cl_2BNS_2^+$ (2,4); 147, CF_3SNS^+ (17,6); 127, Cl_2BNS^+ (56); 115, CF_3SN^+ (13,6); 101, CF_3S^+ (18); 95, Cl_2BN^+ (21); 82, SCF_2^+ (50); 81, Cl_2B^+ (48,4);

69, CF_3^+ (100); 63, SCF^+ (36); 46, NS^+ (80).

Die Dampfdruckkurve des Aminoborans wurde für den Temperaturbereich von 18°C bis 119,5°C aufgenommen:

p (Torr)	9,5	22	26,5	49	70	113	146
T (°C)	18	31	40,5	46,5	54,2	65,2	71,5

p (Torr)	205	252	302	366	410	464	503
T (°C)	80,2	86,0	91,0	96,7	100,0	103,6	106,1

p (Torr)	562	606	655	704	760
T (°C)	109,5	111,9	114,2	116,8	119,5

Nach der Methode der kleinsten Quadrate ergeben sich folgende Konstanten für eine Gleichung

$$\lg p = A/T + B$$

$A = -2138{,}6$; $B = 8{,}3454$

oder eine Verdampfungswärme von -9779 cal/mol mit einem mittleren Fehler von 127 cal.

Der extrapolierte Siedepunkt ist 118,2°C.

Das entspricht einer Trouton Konstanten von 24,9 cal/Grad.

Für eine Gleichung

$$\lg p = A/T + B + C \cdot \lg T$$

erhält man für $A = -3309$, $B = 31{,}807$ und $C = -7{,}901$.

Der neue Siedepunkt beträgt 119,4°C mit einer Verdampfungswärme am Siedepunkt von -8976 cal/mol und einer Trouton Konstanten von 22,8 cal/Grad.

Bis(trifluormethylmercapto)amino-dibromboran

$Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (5)

a) Umsetzung von BBr_3 mit $(CF_3S)_2NH$

In einer typischen Umsetzung werden 10,86 g (50,0 mmol) $(CF_3S)_2NH$ und 13,39 g BBr_3 (53,4 mmol) mit 50 ml Pentan in einen 100 ml Kolben einkondensiert (s.o.). Der über zwei Kühlfallen (-80 und -196°C) mit der Vakuumapparatur verbundene Rückflußkühler wird auf -27°C eingestellt. Unter 90 Torr Stickstoffatmosphäre läuft die Reaktion innerhalb von 24 Stunden bei -10°C bis Raumtemperatur ab. Als gasförmige Reaktionsprodukte entstehen hauptsächlich HBr und CF_3SBr neben geringen Mengen BF_3 und $S{=}CF_2$. Das durch Brom gelb gefärbte Produkt wird destilliert und die Fraktion bei 47,1°C / 22 Torr als $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ identifiziert. Die
Ausbeute ist mit 4,8 g (25 % d.Th.) sehr gering.
Als fester Rückstand verbleibt B-Tribromborazin im Reaktionskolben, dessen Ausbeute nicht optimiert wurde.

b) Substituentenaustauschreaktion

Ohne Lösungsmittel werden zu 10,64 g (35,7 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ 19,81 g (79,0 mmol - doppelter Überschuß)

Bortribromid kondensiert. Der Rückflußkühler des oben angegebenen Versuchsaufbaus hält mit -26°C bei 50 Torr die hochsiedenden Substanzen zurück, während die entstehenden leichten Borhalogenide BCl_3 und BCl_2Br bei -80°C in der ersten Kühlfalle ausfrieren. Die Reaktion verläuft unter BBr_3-Rückfluß und ist nach 24 Stunden beendet. Das rötlich-gelbe Reaktionsprodukt (wahrscheinlich Br_2-Verunreinigung) wird über eine Spaltrohrkolonne destilliert. Der Vorlauf besteht z.T. aus $ClBrB\text{-}N(SCF_3)_2$, das jedoch bei weiteren Reinigungsversuchen disproportioniert.

Ausbeute: 11,3 g (82 % d.Th.) fast farbloses $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

Sdp. 71,4°C / 47 Torr

c) Ein sauberes Produkt erhält man aus der Umsetzung von BBr_3 mit $(CF_3S)_3N$.

Unter Stickstoffatmosphäre werden 31,4 g (99 mmol) $(CF_3S)_3N$ zu 23,7 g (95 mmol) Bortribromid getropft. Nach vollständiger Zugabe wird das Reaktionsgemisch 40 Stunden bei 60°C / 180 Torr gerührt. Nachlassende CF_3SBr-Entwicklung zeigt das Ende der Umsetzung an. Mit einer Ausbeute von 87 mmol CF_3SBr (92 % d.Th.) ist die Reaktion beendet. Nach der Destillation beträgt die Ausbeute an farblosem, stark hydrolyseempfindlichem $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ 26,3 g (72 % d.Th.).

Sdp. 72°C / 48 Torr

Die Produkte der drei Umsetzungen sind identisch.

$C_2BBr_2F_6NS_2$ (386,78)

Ber.	C 6,21	N 3,62	S 16,58
Gef.	C 6,68	N 3,63	S 17,08

^{19}F-NMR: δ (CF_3S) = 51,8 ppm (s)

^{11}B-NMR: δ (B) = -39,3 ppm

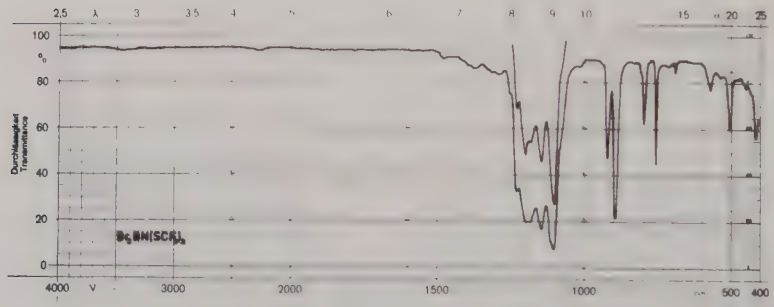


Abb. 5.5a.

IR-Spektrum (fl.):

1252 (w), 1231 (s), 1201 (vs), 1186 (vs), 1147 (vs), 1102 (vs), 1015 (vw), 922 (s), 895 (vs), 799 (m), 759 (s), 692 (w), 571 (w), 538 (vw), 505 (m), 450 (w), 417 /cm (m).

Abb. 5.5b.

Raman-Spektrum (fl.):

1200 - 1150 (vw, dp), 1115 (w, p), 927 (vw, dp), 900 (w, dp), 761 (vs, p), 696 (w, p), 570 (w, p), 540 (vw, dp), 510 (vw, dp), 468 (m, p), 421 (m, p), 390 (vw, dp), 340 (vw, p), 269 (vs, p), 225 (m, p), 162 (w, p), 127 /cm (m, p).

Massenspektrum:

Siehe Addukt $(CH_3)_3N \cdot Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (22).

Bis(trifluormethylmercapto)amino-bis(trifluormethylmercapto)boran $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (6)

a) Unter strengem Luftausschluß werden in einem 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler, der über zwei Kühlfallen mit der Vakuumapparatur verbunden ist, 27,1 g (67,3 mmol) frisch sublimiertes $Hg(SCF_3)_2$

in 150 ml Frigen 114 (1,1,2,2-Tetrafluor-dichloräthan, Sdp. +3,6°C / 760 Torr) gelöst. Innerhalb einer Stunde werden zu der auf 0°C gehaltenen, stark gerührten Lösung 13,0 g (33,6 mmol) $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ getropft. Dabei ist darauf zu achten, daß der Tropftrichter nicht mit entstehendem $HgBr_2$ verstopft. Nach vollständiger Zugabe des Aminodibromborans wird zwei Stunden unter Rückfluß bei Normaldruck gerührt.

Durch eine aufgesetzte Glasfritte wird unter Luftausschluß von unlöslichem $HgBr_2$ und CF_3SHgBr abfiltriert (Vorsicht, die Temperatur im System darf nicht über 0°C ansteigen, da sich sonst Überdruck bildet!) und das Frigen anschließend schnell und scharf abdestilliert. Der etwas trübe flüssige Rückstand wird durch zweimalige fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle gereinigt. Dabei ist auf peinliche Sauberkeit zu achten, da sich das Produkt rasch zersetzt. Die wasserklare, äußerst hydrolyse- und temperaturempfindliche Substanz wird sofort kalt gelagert.

Ausbeute: 11,7 g (81,2 % d.Th.) $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$.

b) Wird nach der gleichen Versuchsvorschrift gearbeitet, als Lösungsmittel jedoch Pentan genommen, so verläuft die Reaktion nicht quantitativ. Es entsteht als Nebenprodukt $CF_3S(Br)B\text{-}N(SCF_3)_2$ (vgl. Tab. 4.2.).

$C_4BF_{12}NS_4$ (429,15)

Ber.	C 11,20	N 3,26	S 29,89
Gef.	C 11,21	N 3,35	S 30.01

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3SB)$ = 31,5 ppm (h)

$\delta(CF_3SN)$ = 52,2 ppm (h)

$^{J}F\text{-}F$ = 1,01 Hz

Das Intensitätsverhältnis der beiden Signale ist 1 : 1.

^{11}B-NMR: δ (B) = -52,8 ppm

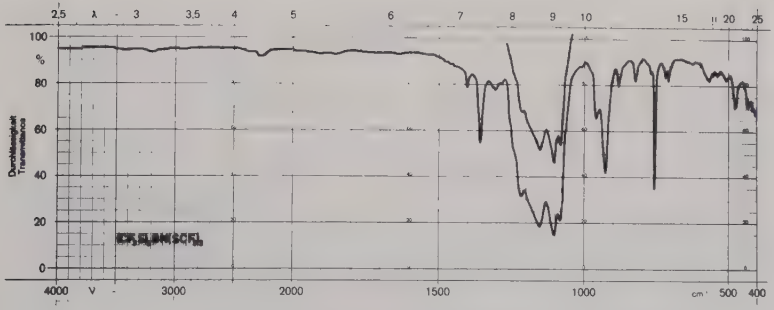


Abb. 5.6a.

IR-Spektrum (fl.):

1240 (sh), 1218 (vs), 1150 (vs), 1102 (vs), 1082 (vs), 960 (m), 926 (s), 882 (w), 823 (w), 770 (w), 757 (s), 720 (w), 710 (w), 698 (vw), 570 (w), 552 (vw), 540 (w), 510 (w), 476 (w), 431 (w), 383 /cm (m).

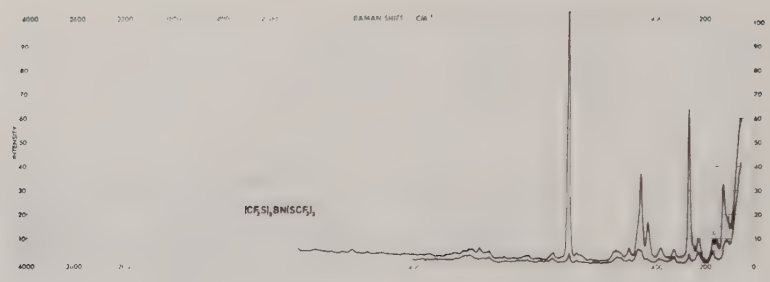


Abb. 5.6b.

Raman-Spektrum (fl.):

1130 (vw, p), 1085 (vw, p), 927 (vw, dp), 825 (w, dp), 760 (vs, p), 570 (w, p), 550 (vw, dp), 512 (vw, p), 462 (m, p), 435 (w, p), 383 (w, dp), 329 (w, dp), 265 (m, p), 230 (w, p), 225 (w, p), 168 (w, dp), 150 (w, p), 121 /cm (m, p).

Massenspektrum:

gemessen bei 55°C an $(CH_3)_3N{\cdot}(CF_3S)_2B{-}N(SCF_3)_2$.

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)] ;

429, M^+ (34); 360, M^+-CF_3 (2); 328, M^+-SCF_3 (5); 246, $(CF_3S)_2CS^+$ (93); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (5); 202, $CF_3SSCF_3^+$ (100); 101, CF_3S^+ (72); 82, SCF_2^+ (100); 69, CF_3^+ (100); 63, SCF^+ (100).

Bis(trifluormethylmercapto)amino-difluorboran $F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (7) und Bis(trifluormethylmercapto)amino-trifluormethylmercapto-fluorboran $CF_3S(F)B\text{-}N(SCF_3)_2$ (11)

9,25 g (21,5 mmol) $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ werden in ein mit flüssigem Stickstoff gekühltes 250 ml-Bombenrohr kondensiert. Nach Abschmelzen des Rohres verläuft die Reaktion über zwei Wochen bei 30°C.

Die Produkte werden aus der Glasbombe in zwei Kühlfallen fraktioniert. Bei -196°C kondensiert $S{=}CF_2$ und wenig SiF_4, während bei -80°C die Aminoborane ausfrieren.

Fraktionierte Destillation über eine Spaltrohrkolonne ergibt bei 34°C /120 Torr 1,9 g (35 % d.Th.) $F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und bei 53,5°C /70 Torr 2,1g (29 % d. Th.) $(CF_3S(F)B\text{-}N(SCF_3)_2$.

Das gemischte Produkt kann nicht rein erhalten werden, da es sich unter $S{=}CF_2$-Abspaltung zu $F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ umlagert.

Physikalische Daten:

a) $F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

Sdp. 34°C / 120 Torr

$C_2BF_8NS_2$ (264,95)

Ber.	C 9,07	N 5,29	S 24,20
Gef.	C 11,87	N 4,72	S 21,91

^{19}F-NMR: δ (CF_3S) = 52,9 ppm (t)

δ (B-F) = 113,4 ppm (m)

J_{F-F} = 2,22 Hz

Das Verhältnis der Integrale ist 3 : 1.

^{11}B- NMR: δ (B) = -18,0 ppm

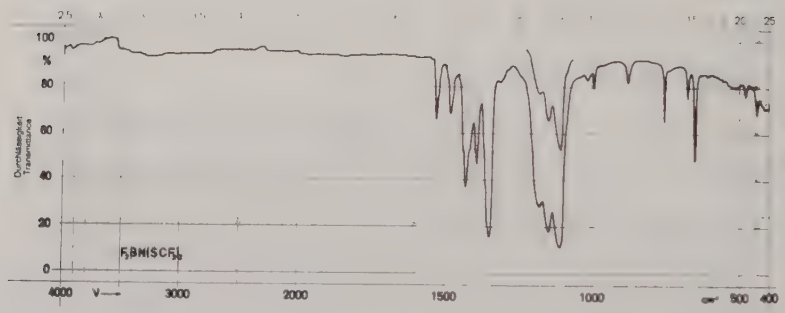


Abb. 5.7.

IR-Spektrum (fl.):

1529 (m), 1480 (m), 1430 (s), 1391 (s), 1350 (vs), 1310 (vw), 1180 (vs), 1150 (vs), 1110 (vs), 1018 (w), 994 (w), 880 (w), 757 (m), 678 (w), 652 (m), 610 (vw), 530 (b), 479 (w), 440 /cm (m).

Massenspektrum:

gemessen bei 55°C an dem Zersetzungsprodukt von

$Me_3N\cdot(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2 \xrightarrow[-S{=}CF_2]{55^\circ C} [Me_3N] + F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

265, M^+ (96); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (5); 164, $F_2BNSCF_3^+$ (98);

101, CF_3S^+ (72); 95, F_2BNS^+ (100); 82, SCF_2^+ (100); 69, CF_3^+ (100).

b) $\underline{CF_3S(F)B\text{-}N(SCF_3)_2}$

Sdp. 53,5°C / 70 Torr

$C_3BF_{10}NS_3$ (330,06)

^{19}F-NMR:

$\delta_1(CF_3SB)$ = 33,3 ppm (d)

$\delta_2(CF_3SN)$ = 52,0 ppm (d)

δ_3(B-F) = 66,6 ppm (m)

$^J(CF_3SB\text{-}BF)$ = 9,95 Hz

$^J(CF_3SN\text{-}BF)$ = 2,25 Hz

Das Verhältnis der Integrale: $\delta_1 : \delta_2 : \delta_3 = 6 : 3 : 1$.

^{11}B-NMR: δ (B) = -34,4 ppm

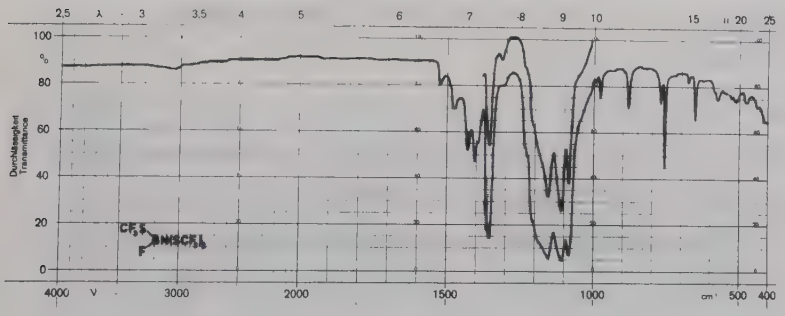


Abb. 5.11.

IR-Spektrum (fl.):

1478 (m), 1430 (s), 1405 (s), 1355 (vs), 1315 (w), 1232 (s, sh), 1210 (vs), 1155 (vs), 1110 (vs), 1083 (vs), 994 (vw), 978 (w), 882 (m), 772 (w), 758 (s), 678 (w), 652 (m), 577 (w), 530 (vw), 520 (vw), 510 (w), 475 (w), 440 /cm (w).

Massenspektrum:

gemessen bei 55°C an dem Zersetzungsprodukt von

$$Me_3N\cdot(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2 \xrightarrow[-S{=}CF_2]{55^\circ C} [Me_3N] + CF_3S(F)B\text{-}N(SCF_3)_2$$

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)] (vgl. 7)

347, M^+ (6); 246, $FBN(SCF_3)_2^+$(5); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (5); 101, CF_3S^+ (72); 82, SCF_2^+ (100); 76, $FBNS^+$ (38); 69, CF_3^+ (100).

Bis(trifluormethylmercapto)aminoboran $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (8) und Bis-bis(trifluormethylmercapto)-amino-boran $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ (17)

Ein 100 ml Kolben, der über einen Rückflußkühler und zwei Kühlfallen mit der Vakuumapparatur verbunden ist, wird mit 1,30 g (60 mmol) $LiBH_4$ beschickt. In den auf -196°C abgekühlten Reaktionskolben werden 6,0 g (20 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ kondensiert. Nachdem der Rückflußkühler auf -15°C und die Kühlfallen auf -80 bzw. -196°C eingestellt sind, wird ein Stickstoffdampfdruck von 10 Torr

in der Apparatur eingestellt. Man entfernt das Kühlbad unter dem Reaktionskolben und erwärmt langsam im Luftstrom. Die Reaktion setzt bei -15°C rasch unter Diboranentwicklung ein und muß durch vorsichtiges Abkühlen mit Eiswasser gebremst werden, bis bei einer Temperatur von 0°C eine mäßige Gasentwicklung stattfindet.
Das entstehende Diboran friert bei -196°C aus, während sich das Aminoboran $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ in der Falle bei -80°C ansammelt. Nach etwa 30 Minuten Reaktionszeit unter Rückfluß bei 10 Torr N_2-Partialdruck ist die Umsetzung beendet und die Diboranentwicklung hat nachgelassen.
Das thermisch empfindliche Monoaminoboran ist mit geringen Mengen Bisaminoboran $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ (17) verunreinigt. Spektroskopisch rein erhält man die Verbindung 8 durch zweimalige fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle. Das Bisaminoboran läßt sich bereits bei -10°C vollständig ausfrieren und ist somit zum größten Teil vom Rückflußkühler zurückgehalten worden.
Seine Reinigung geschieht ebenfalls durch fraktionierte Kondensation bei 10^{-2} Torr.

Ausbeuten: 18 mmol (90 % d.Th.) Diboran,
2,7 g (59 % d.Th.) $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (8) und
1,2 g (27 % d.Th.) $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ (17)

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von 17 besteht in der Pyrolyse von 8 in o. a. Apparatur unter Rückfluß bei 70°C und 400 Torr.

Physikalische Daten:

a) $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (8)

Das Monoaminoboran kann nur unterhalb -10°C gehandhabt werden, da es in der Wärme langsam in 17 und Diboran disproportioniert.

$C_2H_2BF_6NS_2$ (228,97)

Molekulargewicht, bestimmt nach Dumas:

1. Messung: 215,9

2. Messung: 228,9

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 52,5 ppm (b)

^{11}B-NMR: δ (B) = -49,5 ppm (b)

^{1}H-NMR: δ (H-B) = 4,1 ppm (quadr.)

J_{B-H} = 140 Hz

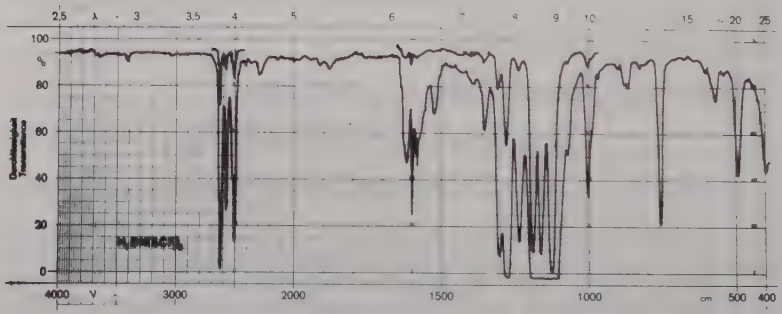


Abb. 5.8.

IR-Spektrum (gas):

2640 (w), 2622 (m), 2580 (w), 2518 (vw), 2507 (w), 1522 (vw), 1456 (w), 1308 (m), 1280 (s), 1236 (w), 1189 (vs), 1163 (vs), 1125 (vs), 1071 (vw), 1002 (w), 969 (vw), 880 (w), 868 (w), 828 (vw), 757 (s), 605 (vw), 570 (m), 540 (vw), 492 (m), 395 /cm (m).

Massenspektrum:

Im Massenspektrometer lagert sich $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ zum großen Teil in $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ um.
Lediglich der Molekülpeak 229, M^+ (~15%) ist charakteristisch für 8.

b) $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ (17)

$C_4HBF_{12}N_2S_4$ (444,09) Sdp. 61 - 63°C / 20 Torr

Ber.	C 10,82	H 0,23	N 6,31	S 28,88
Gef.	C 10,89	H 0,26	N 6,28	S 28,63

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 53,1 ppm (d)

^{11}B-NMR: $\delta(B)$ = -42,9 ppm (b)

^{1}H-NMR: $\delta(H\text{-}B)$ = 5,4 ppm (b)

$J_{F\text{-}H}$ = 0,25 Hz

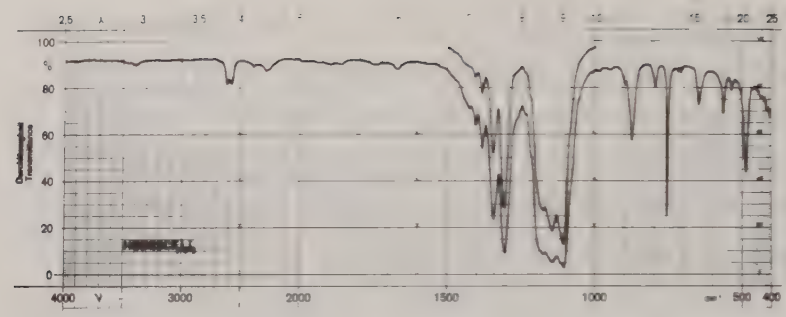


Abb. 5.17.

IR-Spektrum (fl.):

2620 (w), 2595 (w), 2575 (w), 1406 (w), 1381 (m), 1343 (vs), 1305 (vs), 1175 (vs), 1144 (vs), 1107 (vs), 899 (w), 873 (s), 796 (w), 757 (vs), 719 (vw), 709 (vw), 648 (w), 564 (m), 538 (w), 488 /cm (s).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

444, M^+ (48); 343, M^+-SCF_3 (5,6); 247, $HBFN(SCF_3)_2^+$ (29); 228, $HBN(SCF_3)_2^+$ (45); 217, $(CF_3S)_2NH^+$ (98); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (17); 197, $CF_3SNSCF_2^+$ (95); 151, $CF_3SCF_2^+$? (79); 148, CF_3SNHS^+ (34); 147, CF_3SNS^+ (36); 146, $FHBNSCF_3^+$ (67); 128, CF_2SNS^+ (70); 116, CF_3SNH^+ (94); 101, CF_3S^+ (38); 96, CF_2SN^+ (95); 82, SCF_2^+ (98); 69, CF_3^+ (100); 63, SCF^+(94); 46, NS^+ (100).

Bis(trifluormethylmercapto)amino-dimethylboran

$(CH_3)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (9)

In die oben beschriebene Apparatur mit 100 ml Reaktionskolben werden bei -196°C nacheinander 13 g (60 mmol) $(CF_3S)_2NH$ und 75 mmol $(CH_3)_2BBr$ einkondensiert. Die Reaktion verläuft ohne Lösungsmittel bei 35°C unter starkem Rühren innerhalb von 24 Stunden.

Als Nebenprodukte werden erhalten: 59 mmol (98 % d.Th.) CF_3SBr, vermischt mit überschüssigem Me_2BBr und 4,7 g (~80 % d.Th.) NH_4Br.

Das äußerst hydrolyseempfindliche Aminoboran 9 wird durch fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle gereinigt.

Ausbeute an schwach gelb gefärbtem $(CH_3)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$:
8,21 g (71 % d.Th., bezogen auf eingewogenes $(CF_3S)_2NH$; Reaktionsgleichung siehe Kap. 3.1.3.).

$C_4H_6BF_6NS_2$ (257,02) Sdp. 41°C / 100 Torr

Ber.	C 18,69	H 2,35	N 5,45	S 24,95
Gef.	C 19,29	H 2,39	N 5,29	S 27,90

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 53,1 ppm (s)

^{11}B-NMR: $\delta(B)$ = -62,4 ppm

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3)$ = 0,91 ppm (s)

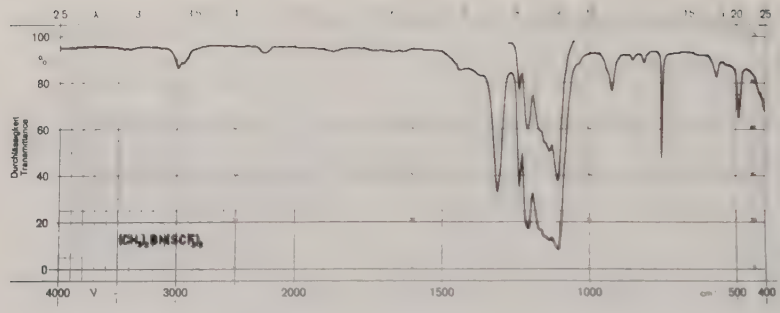


Abb. 5.9.

IR-Spektrum (fl.):

2990 (w), 2950 (w), 2260 (vw), 1440 (w), 1312 (vs), 1239 (s), 1210 (vs), 1170 (vs), 1150 (vs), 1135 (vs), 1109 (vs), 940 (sh), 924 (m), 855 (vw), 815 (w), 755 (s), 568 (m), 535 (vw), 520 (vw), 490 /cm (m).

Massenspektrum:

Auf Grund der extremen Hydrolyseempfindlichkeit von (9) werden nur die Bruchstücke der Hydrolyseprodukte, insbesondere die von $(CF_3S)_2NH$, beobachtet.

Bis(trifluormethylmercaptoamino)-bis(trifluormethylmercapto)amino-boran $(CF_3SNH)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (10)

Die Synthese von 10 erfolgt in einem 250 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Tropftrichter, starkem Magnetrührer und einem Rückflußkühler (+10°C), der über zwei

Kühlfallen (-80 und -196°C) mit der Vakuumapparatur verbunden ist.

Zu einer Lösung von 5,61 g (18,8 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ in 120 ml trockenem Pentan wird bei 35°C innerhalb von zwei Stunden eine Mischung von 8,16 g (70 mmol) CF_3SNH_2 in 50 ml Pentan getropft. Während NH_4Cl voluminös ausfällt, entweicht CF_3SCl und kondensiert in der Kühlfalle bei -80°C.

Nach Beendigung der Reaktion filtriert man unter Luftausschluß und destilliert das Lösungsmittel im Vakuum ab. Das rohe Triaminoboran wird durch fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle gereinigt.

Ausbeute: 4,15 g (48 % d.Th., bezogen auf eingesetztes $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$) farbloses $(CF_3SNH)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$.

$C_4H_2BF_{12}N_3S_4$ (459,13) Sdp. 68°C / 10 Torr

Ber.	C 10,46	H 0,44	N 9,15	S 27,94	Cl 0,00
Gef.	C 10,70	H 0,57	N 9,66	S 28,22	Cl 0,00

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3S)_2N$ = 53,2 ppm (hept.)

$\delta(CF_3SNH)_2$ = 54,8 ppm (hept.)

J_{F-F} = 1,46 Hz

Das Verhältnis der Integrale der beiden Signale ist 1 : 1.

^{11}B-NMR: δ(B) = -29,1 ppm

^{1}H-NMR: δ(H-N) = 4,76 ppm (b)

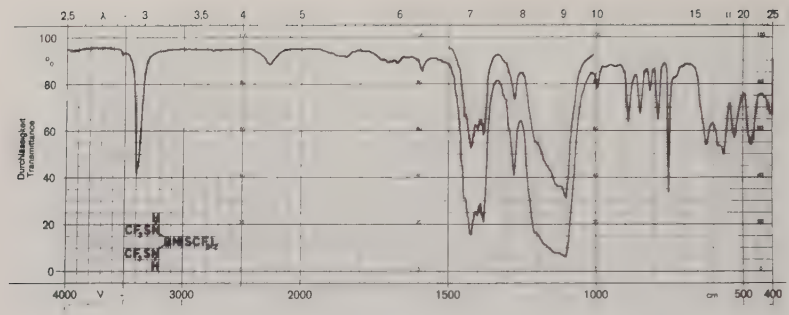


Abb.5.10.

IR-Spektrum (fl.):

3400 (s), 3381 (s), 2270 (w), 1590 (w), 1445 (s), 1425 (vs), 1402 (vs), 1380 (vs), 1278 (s), 1205 (vs), 1175 (vs, sh), 1130 (vs), 1102 (vs), 996 (w), 890 (m), 850 (m), 816 (w), 788 (m), 752 (s), 730 (w), 624 (m), 580 (s, sh), 570 (s), 530 (m), 475 (m), 468 /cm (m).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

459, M^+ (10); 358, M^+-SCF_3 (3); 343, $M^+-NHSCF_3$ (11); 242, $(CF_3SN)_2HB^+$ (8); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (77); 147, CF_3SNS^+ (19); 116, CF_3SNH^+ (30); 101, CF_3S^+ (17); 82, SCF_2^+ (35); 69, CF_3^+ (100).

Die Darstellung von 11 siehe unter 7.

Bis(trifluormethylmercapto)amino-trifluormethylmercapto-chlorboran $CF_3S(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$ (12)

a) In einem schwenkbaren 100 ml Zweihalskolben mit Filtrieraufsatz werden an der Vakuumapparatur zu einer Lösung von 6,67 g (22,4 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ in 20 ml Pentan 9,00 g (22,4 mmol) $Hg(SCF_3)_2$ in 50 ml Pentan innerhalb von 30 Minuten bei 0°C unter Rühren zugetropft. Der Tropftrichter wird durch einen Glasstopfen ersetzt und die Mischung zwei Stunden bei 0°C weitergerührt. Durch Schwenken des Kolbens wird von ausgefallenem $HgCl_2$ und CF_3SHgCl abfiltriert und anschließend das Lösungsmittel abdestilliert. Der flüssige Rückstand enthält neben $CF_3S(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$ noch unumgesetzte Ausgangsverbindungen, sowie CF_3SHgCl.
Die Trennung des gemischten Aminoborans von den Quecksilbersalzen gelingt durch fraktionierte Kondensation, während 12 wegen thermischer Zersetzung von den übrigen im Gemisch enthaltenen Aminoboranen nicht vollständig rein abdestilliert werden kann.
Spektroskopische Untersuchungen werden an dem angereicherten (> 90 %-igen) $CF_3S(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$ vorgenommen.

b) In einer Glasbombe werden 5,76 g (18,3 mmol) $B(SCF_3)_3$ und 4,03 g (13,4 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ bei 0°C zur Reaktion gebracht. Nach 24 Stunden wird das Druckrohr geöffnet, und die Reaktionsprodukte werden von

Falle zu Falle fraktioniert. Neben geringen Mengen BF_3 bildet sich ein Spektrum von Amino- und Chlorboranen, die durch fraktionierte Kondensation nicht vollständig zu trennen sind. Das Hauptprodukt, $CF_3S(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$, kann auch nach dieser Umsetzung nur angereichert werden (vgl. gemischte Chlorborane[23]).

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3SB) = 35{,}5$ ppm (s)

$\delta(CF_3SN) = 51{,}6$ ppm (s)

im Flächenverhältnis 1 : 2.

^{11}B-NMR: $\delta(B) = -42{,}5$ ppm

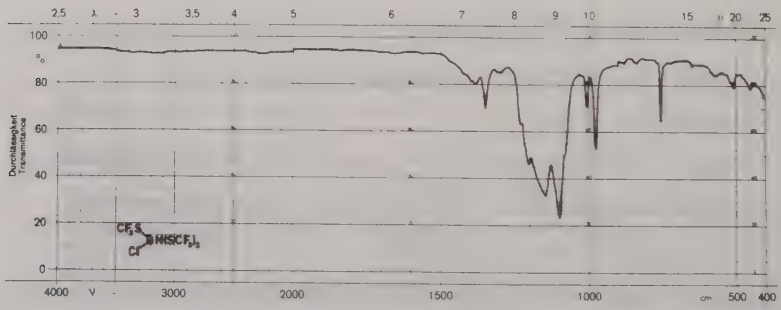


Abb. 5.12.

IR-Spektrum (fl.):

1230 (m), 1202 (s), 1150 (vs), 1098 (vs), 1080 (sh), 1005 (m), 975 (s), 878 (vw), 838 (vw), 755 (m), 650 (vw), 570 (w), 555 (vw), 520 (sh), 509 (w), 450 /cm (w).

Nachweis von $CF_3S(Br)B\text{-}N(SCF_3)_2$ (13) und von $ClBrB\text{-}N(SCF_3)_2$ (14) siehe Tab. 4.2.

Bis(trifluormethylmercapto)amino-trifluormethylmercapto-amino-chlorboran $CF_3SNH(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$ (15)

In einen 250 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Rückflußkühler, der über zwei Kühlfallen mit der Vakuumapparatur verbunden ist, werden zu 5,30 g (17,8 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ in 120 ml Pentan unter starkem Rühren innerhalb von einer Stunde 2,05 g (17,8 mmol) CF_3SNH_2, in 50 ml Pentan, getropft. Die Reaktion erfolgt unter Pentan-Rückfluß, um entstehendes HCl schnell aus der Reaktionszone zu entfernen. Der Tropftrichter wird durch einen Inertgas-gefüllten Filtrierkolben mit Glasfritte ersetzt, durch den die Reaktionslösung filtriert wird. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, erfolgt die Reinigung des Bisaminoborans durch mehrmalige fraktionierte Kondensation von Falle zu Falle bei 0,5 Torr N_2-Partialdruck. Der Reinigungsprozeß wird NMR-spektroskopisch verfolgt.

Ausbeute an farblosem, hydrolyseempfindlichem $CF_3SNH(Cl)B\text{-}N(SCF_3)_2$: 1,75 g (39 % d.Th., bezogen auf eingesetztes CF_3SNH_2).

Sdp. 24°C / 3 Torr

$C_3HBClF_9N_2S_3$ (378,50)

Ber.	C 9,52	H 0,27	N 7,40	S 25,41	Cl 9,37
Gef.	C 10,16	H 0,36	N 7,74	S 25,46	Cl 9,36

^{19}F-NMR: $\delta\,(CF_3S)_2$ = 52,5 ppm (quadr.)

$\delta\,(CF_3SNH)$ = 54,5 ppm (m)

J_{F-F} = 0,53 Hz

Das Flächenverhältnis der Signale ist 2 : 1.

^{11}B-NMR: δ (B) = -34,6 ppm

^{1}H-NMR: δ (H-N) = 5,62 ppm (b)

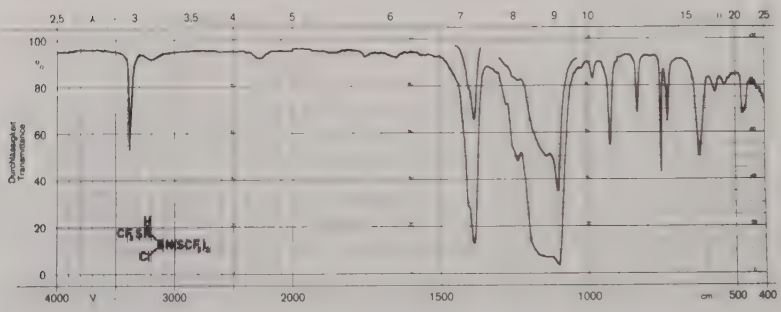


Abb. 5.15.

IR-Spektrum (fl.):

3380 (m), 1405 (sh), 1387 (vs), 1280 (m), 1252 (sh), 1238 (s), 1140 (vs), 1102 (vs), 984 (w), 924 (m), 832 (m), 752 (s), 738 (w), 730 (m), 622 (m), 570 (w), 535 (w), 520 (vw), 475 (m), 468 /cm (m).

Bis-bis(trifluormethylmercapto)-amino-fluorboran

$F\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ (16)

In einem 50 ml Rundkolben werden 6,09 g (14,2 mmol) $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ bei 100 Torr auf 60 bis 70°C erhitzt. Durch den angeschlossenen Rückflußkühler (-10°C) kondensieren $S{=}CF_2$ und BF_3 in einer auf -196°C gehaltenen Kühlfalle, während geringe Mengen unsauberes $F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und $CF_3SC(F){=}S$ bei -80°C in einer vorgeschalteten Kühlfalle ausfrieren.

Nach 12 Stunden ist die Gasentwicklung beendet und das im Reaktionskolben verbliebene farblose $F\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ wird durch fraktionierte Kondensation gereinigt.

Ausbeute: 2,35 g (71,6 % d.Th.)

Das Bisamino-fluorboran 16 entsteht ebenfalls bei der Pyrolyse von 7 unter Rückfluß bei 60°C /200 Torr.

Sdp. 65 - 66°C / 20 Torr

$C_4BF_{13}N_2S_4$ (462,10)

Ber.	C 10,40	H 0,00	N 6,06	S 27,76
Gef.	C 10,41	H 0,00	N 6,04	S 27,85

^{19}F-NMR:

δ (CF_3S) = 52,5 ppm (d)

δ (B-F) = 87,2 ppm (m)

J_{F-F} = 1,35 Hz

^{11}B-NMR: δ(B) = -25,7 ppm (s)

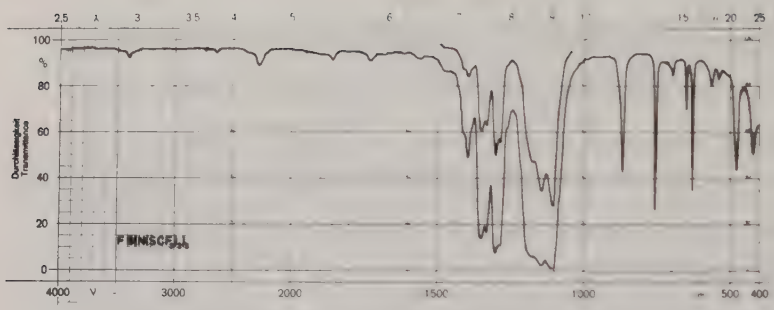


Abb. 5.16a.

IR-Spektrum (fl.):

2280 (w), 1410 (sh), 1396 (s), 1350 (vs), 1331 (vs), 1301 (vs), 1285 (vs), 1175 (vs), 1144 (vs), 1105 (vs), 868 (s), 758 (vs), 698 (w), 651 (w), 630 (s), 564 (w), 540 (w), 480 (s), 421 /cm (m).

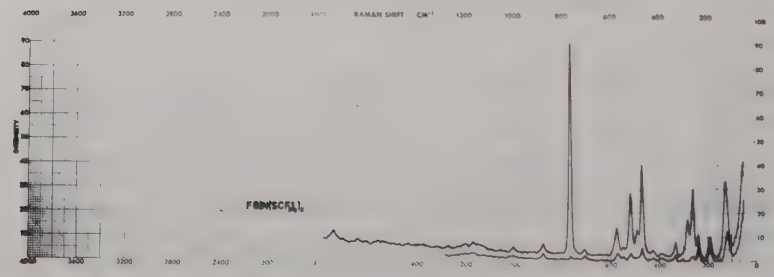


Abb. 5.16b.

Raman-Spektrum (fl.):

1170 (vw, dp), 875 (w, dp), 764 (vs, p), 706 (vw, dp), 575 (m, p), 540 (vw, dp), 520 (vw, dp), 517 (m p), 490 (w, p), 470 (s, p), 425 (w, dp), 390 (vw, dp), 331 (w, dp), 280 (m p), 260 (m,p), 238 (w, dp), 190 (w, dp), 122 /cm (m, p).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

462, M^+ (6); 361, M^+-SCF_3 (3,6); 292, $FBNSN(SCF_3)_2^+$ (4); 265, $F_2BN(SCF_3)_2^+$ (9); 246, $FBN(SCF_3)_2^+$ und $(CF_3S)_2CS^+$ (94); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (77); 197, $CF_2SNSCF_3^+$ (68); 164, $F_2BNSCF_3^+$ und $CF_3SC(F)S^+$ (97); 147, CF_3SNS^+ (57); 128, CF_2SNS^+ (76); 115, CF_3SN^+ (30); 101, CF_3S^+ (66); 95, F_2BNS^+ (97); 82, SCF_2^+ (99); 78, NS_2^+ (98); 76, $FBNS^+$ (41); 69, CF_3^+ (100); 63, SCF^+ (99); 46, NS^+ (100).

Als Hydrolyseprodukte erscheinen:

460, $(CF_3S)_4N_2BOH^+$ (11); 359, $(CF_3S)_3N_2BOH^+$ (5); 217, $(CF_3S)_2NH^+$ (100); und 148, CF_3SNHS^+ (97).

Außerdem wird Boroxin-Bildung beobachtet.

Darstellung von 17 siehe unter 8.

Trifluormethylmercaptoamino-dichlorboran $CF_3SNH\text{-}BCl_2$ (18)

28,00 g (239 mmol) Bortrichlorid werden zu 250 ml Pentan in einem 500 ml Zweihalskolben, ausgestattet mit Magnetrührer, Tropftrichter und Rückflußkühler (-26°C), der über zwei Kühlfallen (-80 und -196°C) mit der Vakuumapparatur verbunden ist, kondensiert.
Zu der stark gerührten Mischung werden 27,05 g (230 mmol) CF_3SNH_2 in 70 ml Pentan bei -30°C innerhalb von zwei Stunden getropft. Ammoniumchlorid fällt aus und CF_3SCl entsteht. Nachdem das Amin vollständig zugegeben ist, wird der Druck in der Apparatur erniedrigt, so daß die leicht flüchtigen Gase unter Pentan-Rückfluß abdestillieren. Unter Luftausschluß wird von dem Ammoniumchlorid abfiltriert und bei verringertem Druck das Lösungsmittel abdestilliert. Rohprodukt: 22,31 g (98 % d.Th.) $Cl_2B\text{-}N(H)SCF_3$, verunreinigt mit Pentan und $Cl\text{-}B(N(H)SCF_3)_2$. Die Destillation des farblosen, stark hydrolyse- und temperaturempfindlichen Aminoborans muß bei verringertem Druck erfolgen, um die Zersetzung in Grenzen zu halten. Ausbeute: 14,85 g (65 % d.Th.).

Sdp. 51,5°C / 100 Torr

$CHBCl_2F_3NS$ (197,80)

Ber.	C 6,07	H 0,51	N 7,08	S 16,21	Cl 35,85
Gef.	C 6,03	H 0,53	N 7,04	S 16,37	Cl 36,05

^{19}F-NMR: δ (CF_3) = 54,0 ppm (d)

^{11}B-NMR: δ (B) = -36,8 ppm

^{1}H-NMR: δ (H-N) = 5,66 ppm (b)

J_{F-H} = 0,33 Hz

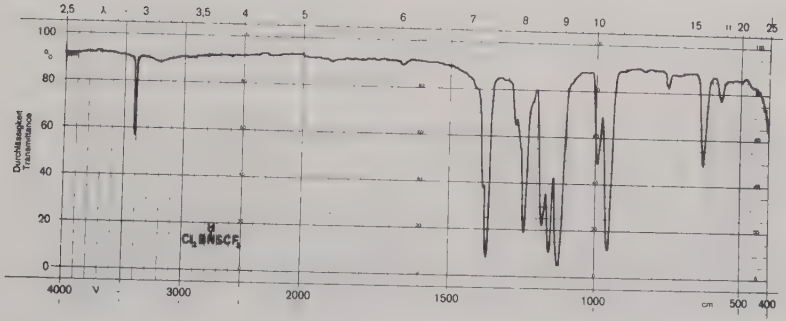


Abb. 5.18.

IR-Spektrum (gas):

3410 (m), 1383 (s), 1370 (vs), 1273 (m), 1242 (vs),
1181 (vs), 1157 (vs), 1125 (vs), 992 (s), 955 (vs),
831 (vw), 752 (w), 629 (s), 569 (w), 500 (vw),
460 /cm (vw).

Massenspektrum:

aufgenommen bei 90°C an $Me_3N \cdot Cl_2B\text{-}N(H)SCF_3$ (nicht rein isolierbar).

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

197, M^+ (37); 178, M^+-F (2); 162, M^+-Cl (12); 128, M^+-CF_3 (26); 116, CF_3SNH^+ (2); 101, CF_3S^+ (9); 97, $Cl_2BNH_2^+$ (26); 82, SCF_2^+ (18); 81, Cl_2B^+ (25); 69, CF_3^+ (100); 47, HNS^+ (18); 46, NS^+ (19).

Die Dampfdruckkurve wurde für den Temperaturbereich von 22,5 bis 85°C aufgenommen.

p (Torr)	23,5	55	98	151,5	163	198	240
T (°C)	22,5	36,5	50,0	61,5	63,0	69,0	73,0

p (Torr)	250	300	310	327
T (°C)	75,0	80,0	81,5	85

Die Dampfdruckkurve zeigt bei 80°C einen Knick. Bei dieser Temperatur beginnt die rasche Zersetzung des Aminoborans. Die gemessenen Werte werden zeichnerisch ausgewertet.

Für die Gleichung

$$\lg p = A/T + B$$

berechnen sich die Konstanten A = -1852,7 und B = 7,7181.

Mit der Beziehung $\Delta_v H = 2{,}3026 \cdot A \cdot R$ und

R = 1,98717 cal/Gradmol erhält man eine Verdampfungswärme $\Delta_v H$ von -8477,4 cal/mol.
Der extrapolierte Siedepunkt ist 108,5°C, das entspricht einer Trouton Konstanten von 22,21 cal/Grad.

Bis(trifluormethylmercaptoamino)-chlorboran

$Cl\text{-}B(NHSCF_3)_2$ (19)

Die Synthese des Bisaminoborans erfolgt in der bei 18 angegebenen Versuchsanordnung.
In den 500 ml Zweihalskolben werden zu 300 ml trockenem Pentan 14,5 g (120 mmol) Bortrichlorid kondensiert. Zu dieser Mischung, die auf -30°C gehalten wird, werden innerhalb von zwei Stunden 29,30 g (250 mmol) CF_3SNH_2 in 75 ml Pentan unter starkem Rühren getropft. Anschließend wird unter vermindertem Druck entstandenes CF_3SCl abdestilliert und von Ammoniumchlorid abfiltriert. Das mit $Cl_2B\text{-}NHSCF_3$ und $B(NHSCF_3)_3$ verunreinigte Rohprodukt wird, nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, über eine Spaltrohrkolonne fraktioniert.
Ausbeute: 12,5 g (54 % d.Th.) des farblosen, hydrolyse- und temperaturempfindlichen $Cl\text{-}B(NHSCF_3)_2$.

Eine weitere Möglichkeit zur Darstellung von 19 ist die Pyrolyse von $Cl_2B\text{-}NHSCF_3$ unter Rückfluß bei 60°C und 80 Torr.

Sdp. 57°C / 20 Torr

$C_2H_2BC1F_6N_2S_2$ (278,43)

Ber.	C 8,63	H 0,72	N 10,06	C1 12,73
Gef.	C 9,05	H 0,95	N 9,71	C1 13,84

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 54,7 ppm (s)

^{11}B-NMR: δ (B) = -31,9 ppm

^{1}H-NMR: δ (H-N) = 4,96 ppm (b)

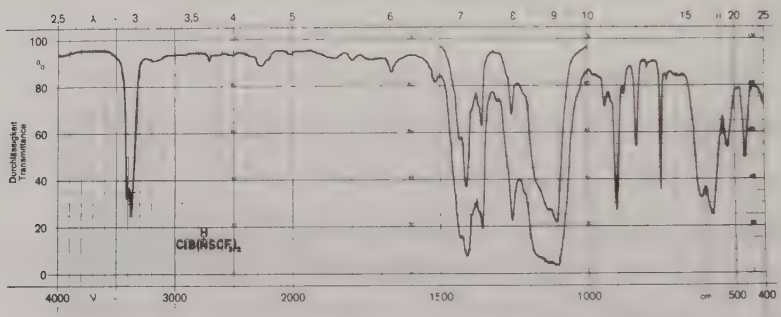


Abb. 5.19.

IR-Spektrum (fl.):

3410 (s), 3377 (vs), 2270 (w), 1663 (w), 1518 (w), 1434 (vs), 1410 (vs), 1369 (vs), 1358 (vs), 1270 (sh), 1258 (vs), 1210 (sh), 1170 (sh), 1140 (vs), 1108 (vs), 941 (m), 920 (m), 903 (s), 876 (w), 834 (m), 799 (vw), 752 (s), 730 (w), 615 (s), 579 (vs), 525 (m), 465 /cm (m).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

278, M^+ (9); 259, M^+-F (1); 243, M^+-Cl (1,5); 152, $ClBNHSCF_3^+$ (18); 142, $ClB(NHS)_2^+$ (5); 140, $ClB(NS)_2^+$ (10); 116, CF_3SNH^+ (5); 101, CF_3S^+ (4); 82, SCF_2^+ (9); 69, CF_3^+ (100); 63, SCF^+ (18); 47, NHS^+ (55); 46, BCl^+ und NS^+ (55).

Als intensiver Molekülpeak tritt 502, $[(CF_3SNH)_2B]_2O^+$ (6,3) auf.

Tris(trifluormethylmercaptoamino)boran $B(NHSCF_3)_3$ (20)

Ein 500 ml Zweihalskolben mit Tropftrichter und Magnetrührer, der über einen Rückflußkühler (-26°C) und zwei Kühlfallen (-80 und -196°C) mit der Vakuumlinie verbunden ist, wird mit 300 ml trockenem Pentan beschickt, in das 5,27 g (45 mmol) Bortrichlorid kondensiert wird. Bei 0°C läßt man innerhalb einer Stunde 27,0 g (230 mmol) CF_3SNH_2 in 50 ml Pentan zutropfen. Anschließend wird bei 35°C und mit wassergekühltem Rückflußkühler noch eine Stunde gerührt. Nach Filtration der Lösung und Abpumpen des Pentans bei 50 Torr /30°C erfolgt fraktionierte Destillation des Rohproduktes über eine Spaltrohrkolonne.

Ausbeute: 10,8 g (67 % d.Th.) farbloses $B(NHSCF_3)_3$, berechnet nach eingesetztem BCl_3.

Das Triaminoboran läßt sich außerdem durch Pyrolyse von $Cl_2B\text{-}NHSCF_3$ oder $Cl\text{-}B(NHSCF_3)_2$ unter Rückfluß und 20 Torr Dampfdruck bei 70°C darstellen.

Sdp. 61°C / 10 Torr

$C_3H_3BF_9N_3S_3$ (359,07)

Ber.	C 10,04	H 0,84	N 11,70	S 26,79
Gef.	C 10,37	H 0,85	N 11,50	S 26,53

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 55,3 ppm (s)

^{11}B-NMR: δ (B) = -31,4 ppm

^{1}H-NMR: δ (H-N) = 4,68 ppm (b)

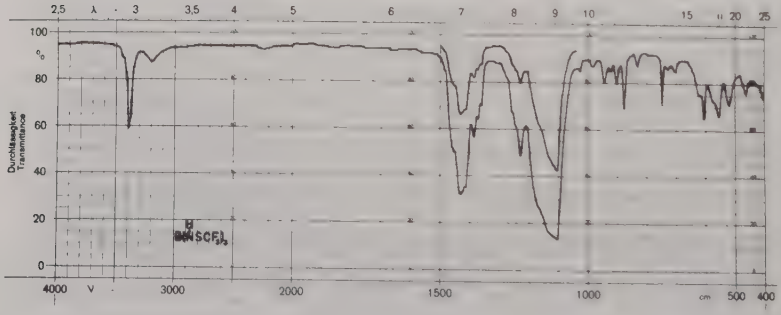


Abb. 5.20.

IR-Spektrum (fl.):

3395 (m), 3380 (m), 1452 (sh), 1430 (vs), 1415 (sh), 1385 (m), 1370 (m), 1360 (m), 1250 (sh), 1228 (s), 1170 (sh), 1130 (sh), 1106 (vs), 1027 (w), 982 (w), 944 (w), 921 (w), 903 (w), 878 (m), 832 (w), 750 (m), 730 (w), 705 (w), 620 (sh), 608 (m), 575 (sh), 556 (m), 520 (m), 462 /cm (w).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

359, M^+ (13); 290, M^+-CF_3 (1); 243, $(CF_3SNH)_2B^+$ (5); 174, $CF_3SNHBNH^+$ (1,5); 116, CF_3SNH^+ (19); 101, CF_3S^+ (4,5); 82, CF_2S^+ (23); 69, CF_3^+ (100); 63, CFS^+ (25); 47, HNS^+ (70); 46, NS^+ (55).

Das Triaminoboran 20 reagiert mit Trimethylamin bzw. Pyridin unter Adduktbildung. Die Produkte 25 dissoziieren jedoch bei Raumtemperatur (^{19}F-NMR-Absorptionen siehe Tab. 4.2.1.).

Trimethylamin(N-B)-bis(trifluormethylmercapto)amino-dichlorboran $(CH_3)_3N\cdot Cl_2B-N(SCF_3)_2$ (21)

Zu 4,00 g (13,5 mmol) $Cl_2B-N(SCF_3)_2$ in 50 ml Pentan werden in einen 100 ml Kolben bei -196°C 27 mmol Trimethylamin kondensiert. Im Methanol-Kühlbad läßt man

den Kolben langsam erwärmen und rührt die Mischung ab -100°C magnetisch. Bei -70°C fällt das Addukt als voluminöser farbloser Niederschlag aus. Eine Stunde wird bei 0°C weiter gerührt und schließlich das Lösungsmittel mit dem überschüssigen Trimethylamin langsam abgepumpt, um das Verspritzen der Substanz zu vermeiden.
Ausbeute an feinkristallinem Rohprodukt: 5,05 g (105 % d.Th.), verunreinigt mit Pentan.
Die Reinigung erfolgt durch Sublimation im Vakuum bei 70°C zu klaren farblosen Kristallen.
Ausbeute: 4,29 g (89 % d.Th.) $(CH_3)_3N \cdot Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$.

Schmp. 87°C unter Zersetzung

$C_5H_9BCl_2F_6N_2S_2$ (356,98)

Ber.	C 16,82	H 2,54	N 7,85	S 17,96	Cl 19,86
Gef.	C 17,57	H 2,65	N 7,69	S 17,53	Cl 20,04

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 49,1 ppm (s)

^{11}B-NMR: δ(B) = - 9,1 ppm

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3)$ = 2,98 ppm (b)

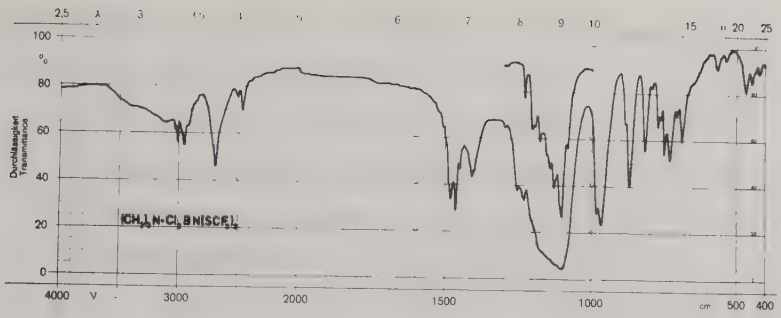


Abb. 5. 21a.

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

3028 (m), 3008 (m), 2975 (sh), 2956 (m), 2920 (m), 2690 (s), 2505 (w), 2465 (m), 1490 (s), 1482 (s), 1465 (s), 1450 (s), 1410 (s), 1400 (sh), 1297 (w), 1250 (s), 1231 (s), 1207 (vs), 1194 (vs), 1179 (vs), 1155 (sh), 1145 (vs), 1131 (vs), 1105 (vs), 1082 (vs), 986 (s), 968 (vs), 885 (m), 870 (s), 850 (sh), 818 (m), 795 (w), 774 (m), 763 (w), 751 (m), 732 (m), 708 (w), 690 (m), 568 (w), 538 (w), 468 (w), 447 (w), 420 /cm (w).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

356, M^+ (0,3); 297, M^+-NMe_3 (49); 278, M^+-FNMe_3 (2); 262, $ClBN(SCF_3)_2^+$ (1,5); 228, $Cl_2BNS_2CF_3^+$ (4); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (2,5); 196, $Cl_2BNSCF_3^+$ (42); 147, $NS_2CF_3^+$ (13); 140, $Cl_2BNMe_3^+$ (62,5); 128, $NS_2CF_2^+$ (47); 127, Cl_2BNS^+

(55); 115, CF_3SN^+ (17); 101, CF_3S^+ (17); 95, Cl_2BN^+ (11); 82, SCF_2^+ (51); 81, BCl_2^+ (39); 69, CF_3^+ (98); 59, NMe_3^+ (90); 58, NMe_3^+-H (100); 46, BCl^+ und NS^+ (96).

Außer den Bruchstücken des Amin-aminoborans treten in einigen Spektren starke Peaks von Boroxin-Bruchstücken auf: 729, $B_3O_3N_3(SCF_3)_6^+$ (4) und Abbauprodukte.

Strukturanalyse:

Das Amin-aminoboran besitzt die Raumgruppe P_{bca} mit

a	12,256	Å
b	10,857	Å
c	20,610	Å

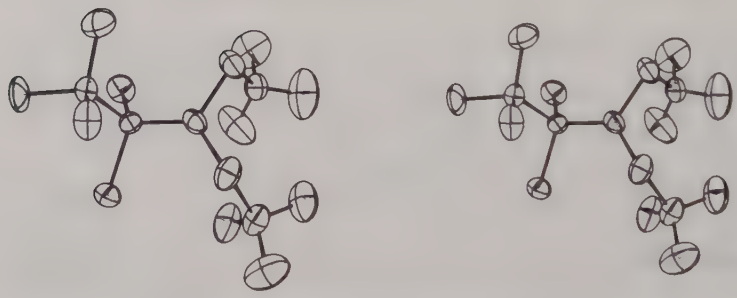


Abb. 5.21b. Stereobild

Trimethylamin(N-B)-bis(trifluormethylmercapto)amino-dibromboran $(CH_3)_3N{\cdot}Br_2B{-}N(SCF_3)_2$ (22)

Ein 100 ml Rundkolben mit 60 ml trockenem Pentan, ausgestattet mit Magnetrührer und einem Rückflußkühler (-10°C), der an die Vakuumapparatur angeschlossen ist, wird mit flüssigem Stickstoff abgekühlt. Nacheinander kondensiert man 4,00 g (10,7 mmol) $Br_2B{-}N(SCF_3)_2$ und 22 mmol Trimethylamin in den Kolben und läßt unter Rühren langsam auftauen. Die Reaktion setzt bei etwa -60°C recht heftig ein, so daß wieder abgekühlt werden muß, um Zersetzung zu verhindern. Ist die Reaktion beendet, wird noch eine halbe Stunde bei Normaldruck und 0°C gerührt. Die flüchtigen Substanzen werden vorsichtig im Vakuum abdestilliert und der feinkristalline farblose Feststoff unter strengem Luftausschluß bei 60°C /0,1 Torr sublimiert.

Ausbeute: 3,72 g (80 % d.Th.).

Schmp. 74 - 76°C unter Zersetzung

$C_5H_9BBr_2F_6N_2S_2$ (445,88)

Ber.	C 13,47	H 2,03	N 6,28	S 14,38
Gef.	C 13,45	H 2,10	N 6,29	S 14,41

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 48,0 ppm (s)

^{11}B-NMR: $\delta(B)$ = - 5,4 ppm

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3)$ = 3,01 ppm (s)

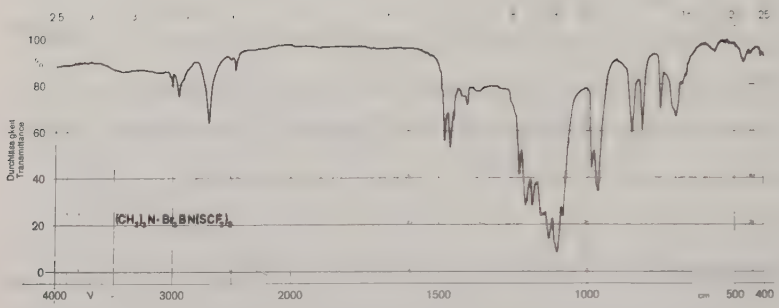


Abb. 5.22.

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

3028 (w), 3006 (m), 2950 (m), 2920 (sh), 2695 (s), 2509 (vw), 2465 (w), 1490 (sh), 1482 (s), 1463 (s), 1456 (sh), 1450 (m), 1420 (sh), 1406 (m), 1254 (sh), 1229 (s), 1207 (vs), 1198 (sh), 1183 (vs), 1150 (vs), 1130 (vs), 1102 (vs), 1082 (vs), 984 (s), 972 (vs), 849 (m), 812 (m), 751 (m), 711 (m), 699 (m), 680 (w), 568 (w), 530 (vw), 468 (w), 412 /cm (w).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

446, M^+ (5); 387, $Br_2BN(SCF_3)_2^+$ (21); 286, $Me_3N{\cdot}BN(SCF_3)_2^+$ (4,2); 230, $Br_2BNMe_3^+$ (92); 101, CF_3S^+ (7,5); 82, SCF_2^+ und HBr^+ (96); 81, Br^+ (31); 69, CF_3^+ (82); 59, Me_3N^+

(98); 58, Me_3N^+-H (100).

Als Hydrolyseprodukte treten auf:

323, $HOBrBN(SCF_3)_2^+$ (2); 261, $(HO)_2BN(SCF_3)_2^+$ (29); 217, $(CF_3S)_2NH^+$ (77); 197, $C_2F_5S_2N^+$ (39).

Pyridin(N-B)-bis(trifluormethylmercapto)amino-dichlorboran $C_5H_5N \cdot Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ (23)

In einem 100 ml Kolben werden zu 0,87 g (11 mmol) Pyridin in 60 ml trockenem Pentan bei -196°C 3,10 g (10,4 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ kondensiert. Während das Gemisch in einem Methanol/Stickstoff-Kältebad langsam auftaut, wird stark gerührt. Das fein kristalline farblose Addukt wird unter Luftabschluß abfiltriert und mit Pentan nachgewaschen. Rohausbeute vor der Sublimation: 3,25 g (83 % d.Th.).

Die Reinigung des Feststoffes erfolgt durch Sublimation bei 95 bis 100°C / 10^{-3} Torr.

Ausbeute: 3,10 g (79 % d.Th.) farblose Kristalle.

Schmp. 106°C; Zersetzung ab 165°C

$C_7H_5BCl_2F_6N_2S_2$ (376,97)

Ber.	C 22,30	H 1,34	N 7,43	S 17,01	Cl 18,81
Gef.	C 22,57	H 1,43	N 7,28	S 16,96	Cl 18,96

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 51,0 ppm (s)

^{11}B-NMR: δ (B) = - 6,8 ppm

^{1}H-NMR: δ Pyridin = 8,2 bis 9,3 ppm (m)

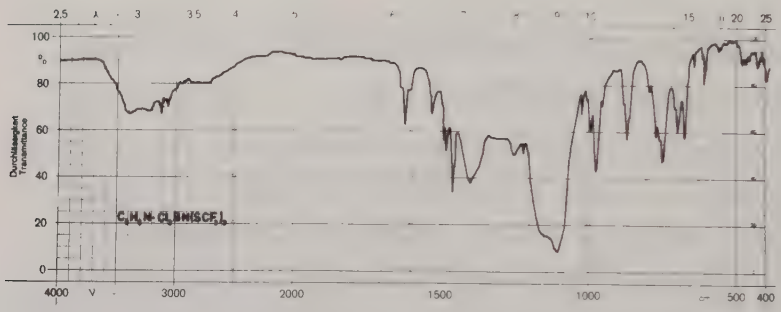


Abb. 5.23.

IR-Spektrum (KBr-Preßling):

3140 (m), 3125 (w), 3100 (w), 3070 (m), 1636 (sh), 1622 (m), 1606 (sh), 1530 (m), 1491 (m), 1482 (m), 1460 (s), 1453 (sh), 1400 (s,b), 1242 (m), 1221 (m), 1205 (sh), 1195 (sh), 1170 (vs) - 1130 (vs), 1105 (vs), 1024 (m), 1008 (w), 995 (m), 976 (s), 954 (w), 882 (m), 871 (m), 862 (m), 797 (w), 772 (m), 760 (m), 751 (s), 748 (s), 711 (m), 699 (m), 676 (m), 643 (w), 617 (w), 610 (w), 560 (w), 535 (vw), 480 (w), 468 (w), 454 (w), 428 (w), 392 /cm (w).

Massenspektrum:

aufgenommen bei 60°C

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

377, M^+ (-); 297, M^+-Py (15); 228, $Cl_2BNS_2CF_3^+$ (2,5); 217, $(CF_3S)_2NH^+$ (21); 197, $Cl_2BNHSCF_3^+$ (18); 160, $Cl_2B{\cdot}Py^+$ (19); 101, CF_3S^+ (57); 79, Py^+ (100); 69, CF_3^+ (98); 46, BCl^+ und NS^+ (92).

1.1.2.3.3.4.-Hexachlor-2.4.-di(trifluormethylmercapto)-cyclodiborazan $(Cl_2B\text{-}NClSCF_3)_2$ (24)

a) In ein auf -196°C abgekühltes Glasbombenrohr werden nacheinander 3,80 g (12,75 mmol) $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und 12,75 mmol Chlor einkondensiert. Nach Abschmelzen des Bombenrohres erfolgt langsame Aufwärmung im Methanol-Stickstoff-Kältebad. Bei -80°C mischen sich die aufgetauten Reaktanten, und bei -70°C beginnt die Bildung eines farblosen Feststoffes, die bei ca. -30°C beendet ist. Als gelbes, gasförmiges Reaktionsprodukt wird CF_3SCl bei 0°C aus der Glasbombe destilliert und als farbloser Rückstand $(Cl_2B\text{-}NClSCF_3)_2$ erhalten, das als Verunreinigung ein CF_3SCl-Addukt enthält, da die Ausbeute an Rohprodukt mit 3,26 g (110 % d.Th.) wesentlich zu hoch ist. Sublimation des Cycloborazans erfolgt bei 70°C im Ölpumpenvakuum, wobei CF_3SCl entweicht.

Ausbeute: 1,47 g (49,6 % d.Th.).

b) Das Cycloborazan ist auch aus Cl_2B-$NHSCF_3$ und Chlor darstellbar.

In einer typischen Umsetzung werden bei -196°C in eine Lösung von 5,35 g (27,0 mmol) Cl_2B-$NHSCF_3$ in 40 ml trockenem Pentan 3,64 g (51,4 mmol) Chlor einkondensiert. Der 100 ml Reaktionskolben ist über einen Rückflußkühler und zwei Kühlfallen mit der Vakuumapparatur verbunden. Der Kühler wird auf -78°C eingestellt, die Apparatur mit trockenem Stickstoff auf Normaldruck "belüftet", und die Kühlfallen werden auf -90 bzw. -196°C gehalten. In einem Methanol/Stickstoff- Kältebad erwärmt sich die Reaktionslösung unter starkem Rühren langsam bis auf -30°C. Bei -55°C tritt schwache Reaktion unter Ausfallen eines farblosen Feststoffes und HCl-Entwicklung ein.

Nach drei Stunden unter Cl_2-Rückfluß ist die Reaktion beendet und die flüchtigen Substanzen werden scharf abgepumpt. Die Sublimation des Feststoffes erfolgt bei 66°C im Ölpumpenvakuum.

Ausbeute: 1,8 g (29 % d.Th.)

Beide Produkte sind spektroskopisch und analytisch identisch.

Der farblose, fein kristalline Feststoff ist thermisch (Cl_2-Abspaltung) und hydrolytisch sehr empfindlich. Unlöslich ist das Cycloborazan in unpolaren Lösungsmitteln - mit Benzol wird eine Reaktion beobachtet.

Mäßig löslich ist der Feststoff in Chloroform, gut löslich in Methylenchlorid.

Schmp. 112 - 114°C (Zers.)

$C_2B_2Cl_6F_6N_2S_2$ (464,52)

Ber.	C 5,17	N 6,03	S 13,80	Cl 45,78
Gef.	C 5,20	N 6,23	S 13,56	Cl 45,31

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 60,2 ppm (s) und
$\delta(CF_3)$ = 60,7 ppm (s)

Das Flächenverhältnis beider Signale ist gleich.

^{11}B-NMR: δ(B) = - 4,1 ppm (s)

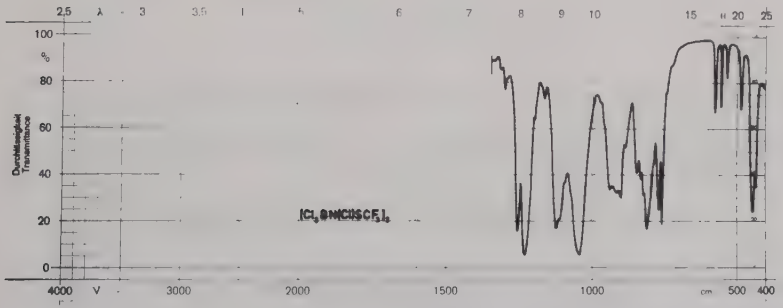


Abb. 5.24.

IR-Spektrum (Nujol-Verreibung):

1374 (vw), 1317 (w), 1302 (w), 1254 (vs), 1232 (vs), 1199 (m), 1167 (w), 1125 (vs), 1112 (sh), 1095 (sh), 1050 (vs), 940 (s), 920 (s), 904 (s), 888 (m), 848 (m), 833 (s), 821 (sh), 810 (vs), 790 (sh), 771 (s), 759 (s), 576 (m), 555 (m), 534 (w), 485 (m), 445 (s), 433 /cm (s).

Massenspektrum:
aufgenommen bei 100°C

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

464, M^+ (< 0,1); 429, M^+-Cl (3); 393, M^+-Cl_2 (1); 356, M^+-3Cl (~1); 314, $B_2Cl_5NSCF_3^+$ (4,6); 279, $B_2Cl_4NSCF_3^+$ (1,2); 242, $B_2Cl_3NSCF_3^+$ (3,6); 196, $BCl_2NSCF_3^+$ (38); 162, Cl_3BNS^+ (54); 127, Cl_2BNS^+ (64); 101, CF_3S^+ (7); 92, $ClBNS^+$ (44); 82, SCF_2^+ (28); 81, BCl_2^+ (72); 69, CF_3^- (100); 46, BCl^+ und NS^+ (100).

Das Massenspektrum des Rohproduktes zeigt außerdem Bruchstücke und Molekülpeaks der Ringe $(ClB\text{-}NSCF_3)_n$, mit n = 1, 2, 3, und 4.

Das Addukt $C_5H_5N\cdot B(NHSCF_3)_3$ (25) wird bei der Darstellung von $B(NHSCF_3)_3$ (20) erwähnt.

Bis(dimethylamino)-trifluormethylmercaptoboran

$(Me_2N)_2B\text{-}SCF_3$ (26)

Bei 0°C werden zu einer Lösung von 7,57 g (42,3 mmol) $(Me_2N)_2B\text{-}Br$ in 100 ml Pentan in einem 250 ml Kolben 17,76 g (44,1 mmol) frisch sublimiertes $Hg(SCF_3)_2$, gelöst in 60 ml Pentan, getropft. Nach Beendigung der Reaktion (etwa zwei Stunden) filtriert man unter Luftausschluß von entstandenem CF_3SHgBr ab und trennt vom Lösungsmittel durch Tiefemperaturdestillation. Der fast farblose flüssige Rückstand wird, ebenfalls unter strengem Luftausschluß, von restlichem Quecksilbersalz abpipettiert und durch fraktionierte Vakuumdestillation gereinigt.

Ausbeute: 5,10 g (60 % d.Th.) farbloses, hydrolytisch- und thermisch empfindliches $(Me_2N)_2B\text{-}SCF_3$.

Sdp. 42,2°C /9,5 Torr (Zersetzung)

$C_5H_{12}BF_3N_2S$ (200,05)

Ber.	C 30,02	H 6,05	N 14,00	S 16,03
Gef.	C 30, 76	H 5,93	N 14,14	S 18,34

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 31,5 ppm (s)

^{11}B-NMR: $\delta(B)$ = -29,1 ppm (s)

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3)$ = 2,79 ppm (s)

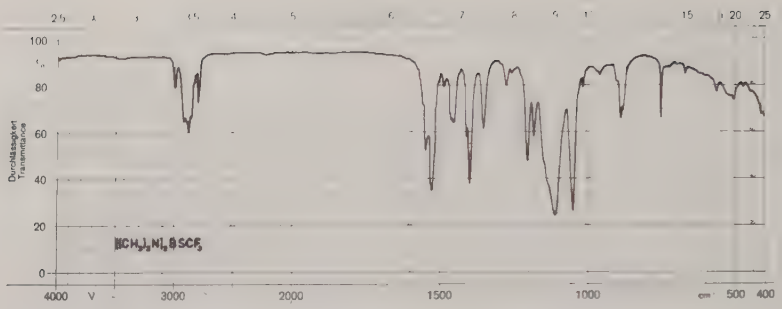


Abb. 5.26.

IR-Spektrum (fl.):

3000 (w), 2925 (m), 2900 (sh), 2882 (m), 2856 (m), 2810 (w), 2800 (w), 1549 (s), 1529 (vs), 1488 (w), 1468 (m), 1463 (m), 1455 (m), 1410 (s), 1400 (vs), 1354 (m), 1277 (w), 1258 (vw), 1204 (s), 1183 (s), 1150 (s,sh), 1135 (sh), 1110 (vs), 1050 (vs), 1018 (w), 960 (w), 903 (w), 890 (m), 880 (m), 752 (m), 670 (w), 562 (w), 520 (b), 505 (w), 483 /cm (w).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

200, M^+ (1); 143, M^+-3F (2); 99, $(Me_2N)_2B^+$ (27); 82, SCF_2^+ (8); 69, CF_3^+ (11); 63, SCF^+ (46); 44, NMe_2^+ (78); 43, NMe_2^+-H (100).

Als Hydrolyseprodukt erscheint bei 100°C der Molekülpeak des Boroxins 213, $(OBNMe_2)_3^+$ (13).

Das Bisaminoboran $\underline{\underline{26}}$ lagert sich bei 0°C langsam, oberhalb Raumtemperatur schnell in Thioamide um, die spektroskopisch nachgewiesen werden.

Spektroskopische Daten der neuen Thioamide $\underline{\underline{33}}$ und $\underline{\underline{34}}$

a) N,N-Dimethyl-fluor-thioformamid $S{=}C(F)\text{-}NMe_2$ ($\underline{\underline{33}}$)

^{19}F-NMR: $\delta(C\text{-}F) = -14,2$ ppm (quadr.)

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3) = 3,21$ ppm (d)

$J_{F-H} = 2,0$ Hz

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

107, M^+ (50); 92, $M^+\text{-}CH_3$ (21); 88, $M^+\text{-}F$ (21); 73, $SCNMe^+$ (14); 72, $SCNCH_2^+$ (16); 63, SCF^+ (100); 60, $FCNMe^+$ (61); 45, FCN^+ (21); 44, NMe_2^+ (38); 43, $NMe_2^+\text{-}H$ (55); 42, $NMe_2^+\text{-}2H$ (91).

b) N,N-Dimethyl-trifluormethylmercapto-thioformamid $S{=}C(SCF_3)\text{-}NMe_2$ ($\underline{\underline{34}}$)

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3) = 42,3$ ppm (s)

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3) = 3,25$ ppm (s)

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

189, M^+ (10); 145, CF_3SCS^+ (1); 120, $SCSNMe_2^+$ (2); 88, $SCNMe_2^+$ (28); 69, CF_3^+ (9); 44, NMe_2^+ (60); 43, NMe_2^+-H (80); 42, NMe_2^+-2H (100).

Trifluormethylmercapto-dimethylboran Me_2B-SCF_3 (27)

Ein 150 ml Glasbombenrohr wird unter Feuchtigkeitsausschluß mit 15,8 g (39 mmol) frisch sublimiertem $Hg(SCF_3)_2$ beschickt. Bei -196°C werden zu dem Quecksilbersalz 42,5 mmol Me_2B-Br kondensiert. Das abgeschmolzene Bombenrohr lagert 24 Stunden bei -30°C und wird während dieser Zeit einige Male umgeschüttelt. Das leicht flüchtige Produkt wird nach Beendigung der Reaktion in eine Kühlfalle (-90°C) gepumpt und von Falle zu Falle fraktioniert.

Ausbeute: 5,20 g (86 % d.Th.) leichtflüchtiges, äußerst hydrolyse-, temperatur- und sauerstoffempfindliches Me_2B-SCF_3

Sdp. 30°C / 760 Torr (Zersetzung)

$C_3H_6BF_3S$ (141,95)

Molekulargewicht, bestimmt nach Dumas : 141,1

Ber.	C 25,38	H 4,26	S 22,59
Gef.	C 24,28	H 6,07	S 20,98

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3)$ = 35,8 ppm (s)

^{11}B-NMR: δ(B) = -75,4 ppm

^{1}H-NMR: $\delta(CH_3)$ = 1,02 ppm

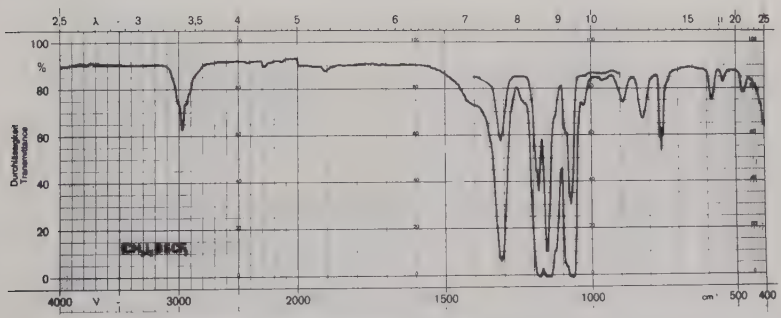


Abb. 5.27.

IR-Spektrum (gas):

3000 (w), 2972 (m), 2935 (w), 2910 (sh), 2280 (vw), 1405 (w,sh), 1310 (s), 1230 (w,sh), 1190 (s), 1182 (s), 1155 (vs), 1088 (s), 1075 (vs), 1025 (w), 960 (vw), 890 (w), 821 (m), 763 (m), 758 (m), 753 (m), 580 (m), 544 (w), 470 /cm (m).

Im Massenspektrum finden sich lediglich Hydrolyseprodukte.

Bis(trifluormethylmercapto)-methylboran $Me\text{-}B(SCF_3)_2$ (28)

Zu 17 g (42 mmol) frisch sublimiertem $Hg(SCF_3)_2$ werden bei -196°C 6,0 g (32,3 mmol) $Me\text{-}BBr_2$ in eine 150 ml Glasbombe kondensiert. Nach dem Abschmelzen lagert das Reaktionsgefäß 24 Stunden bei -30°C und wird zwischendurch einige Male umgeschüttelt.

Öffnen des Bombenrohres erfolgt unter Luftausschluß. Das farblose, gut flüchtige Mercapto-alkylboran wird zur Reinigung bei tiefer Temperatur von Falle zu Falle kondensiert. Destillation über eine Spaltrohrkolonne bei vermindertem Druck erniedrigt die Ausbeute, da $Me\text{-}B(SCF_3)_2$ thermisch instabil ist.

Ausbeute nach fraktionierter Kondensation: 7,10 g (97 % d.Th.).

Sdp. 44,5°C / 760 Torr (Zersetzung)

$C_3H_3BF_6S_2$ (227,99)

Molekulargewicht, bstimmt nach Dumas: 227,2

Ber.	C 15,81	H 1,33	S 28,13
Gef.	C 16,41	H 1,56	S 32,02

^{19}F-NMR: $\delta(CF_3) = 34,1$ ppm (m)

^{11}B-NMR: $\delta(B) = -66,7$

^{1}H-NMR: (CH_3) = 1,32 ppm (b)

J_{F-H} = 0,80 Hz

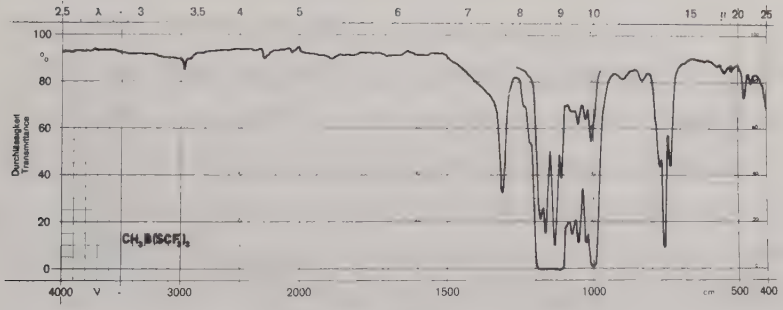


Abb. 5.28.

IR-Spektrum (gas):

2976 (w), 2920 (vw), 1400 (w,sh), 1312 (m), 1238 (sh), 1218 (sh), 1182 (vs), 1166 (vs), 1135 (vs), 1110 (s), 1075 (s), 1052 (s), 1018 (s), 1009 (vs), 900 (vw), 830 (w), 770 (m), 758 (s), 735 (m), 550 (vw), 508 (w), 480 (w), 455 /cm (w).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

228, M^+ (0,5); 202, $(CF_3S)_2^+$ (0,6); 159, $MeBS_2CF_3^+$ (0,5); 127, M^+-SCF_3 (4); 102, CF_3SH^+ (85); 101, CF_3S^+ (1); 90, $MeBS_2^+$ (0,6); 87, CBS_2^+ (0,5); 82, SCF_2^+ (100); 76, CS_2^+ (15); 69, CF_3^+ (97); 63, SCF^+ (58); 45, $MeBF^+$ (62).

Versuch zur Darstellung von Tris-bis(trifluormethyl-mercapto)-amino-boran $B[N(SCF_3)_2]_3$ (29)

In einem 500 ml Dreihalskolben mit KPG-Rührer, Tropftrichter und Anschluß an die Vakuumapparatur, werden 19 ml trockenes $(CF_3S)_2NH$ (123 mmol) in 250 ml Pentan bei -78°C vorgelegt. Unter starkem Rühren tropft man eine Mischung aus 56 ml 20 %-igem Butyllithium (120 mmol) und 50 ml Pentan innerhalb von drei Stunden vorsichtig zu. Unter Wärmeentwicklung fällt das Amid zunächst gallertartig, später fast farblos-kristallin aus. Nach beendeter Buthyllithium-Zugabe rührt man eine Stunde bei -60°C weiter, kühlt danach erneut auf -78°C ab und leitet unter Rühren langsam 22 mmol BCl_3 ein. Innerhalb von 12 Stunden läßt man unter Rühren die Temperatur bis auf 5°C ansteigen und filtriert den feinkristallinen, schmutzig gelb-weißen Niederschlag unter Luftausschluß ab. Nachdem das Lösungsmittel abdestilliert wurde, erfolgt Fraktionierung über eine kleine Spaltrohrkolonne. Die hellgelbe Fraktion, die bei 32°C /0,5 Torr überdestilliert, enthält $B[N(SCF_3)_2]_3$. Die Reinigung des Triaminoborans gelingt weder durch Destillation, noch mit chromatographischen Methoden.

Massenspektrum des $B[N(SCF_3)_2]_3$:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

659, M^+ (17,5); 613, M^+-CF_3 (1); 558, M^+-SCF_3 (2,6);

459, M^+-2SCF_3 (10); 443, $B[N(SCF_3)_2]_2^+$ (11); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (76); 101, CF_3S^+ (17); 69, CF_3^+ (100); 46, NS^+ (60).

Wird die Umsetzung des Buthyllithiums mit dem Amin oberhalb -30°C durchgeführt, fällt Lithiumamid dukelbraun aus. Nach Aufarbeitung dieses Reaktionsgemisches - ohne Zugabe von Bortrichlorid - läßt sich neben $(CF_3S)_2NH$ auch $(CF_3S)_3N$ isolieren. Als weitere Reaktionsprodukte erhält man durch gaschromatische Trennung die Imine $CF_3SN=C(F)SSCF_3$[17] (31) und $CF_3SN=C(F)-SN(SCF_3)_2$ (32).

Charakterisierung von $CF_3SN=C(F)-SN(SCF_3)_2$ (32)

$C_4F_{10}N_2S_4$ (394,30)

Ber.	C 12,18	N 7,10	S 32,53	F 48,19
Gef.	C 12,39	N 7,11	S 32,64	F 47,86

^{19}F-NMR:

δ_1(C-F) = 24,2 ppm (b)

$\delta_2(CF_3S)$ = 50,7 ppm (s)

$\delta_3(CF_3S)_2$ = 52,2 ppm (d)

J_{F-F} = 0,7 Hz

Das Intensitätsverhältnis der Signale ist:

$\delta_1 : \delta_2 : \delta_3 = 1 : 3 : 6.$

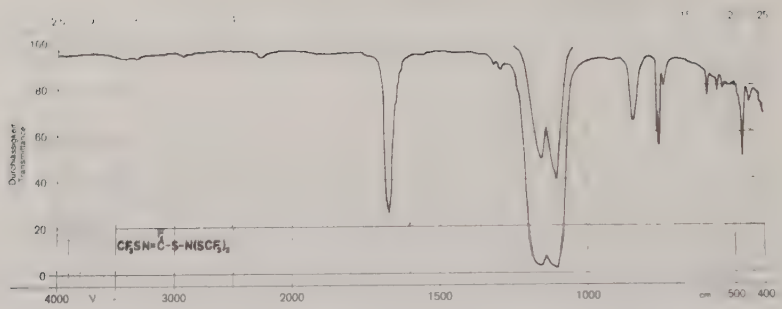


Abb. 5.32.

IR-Spektrum (fl.):

1673 (vs), 1319 (vw), 1295 (w), 1157 (vs), 1106 (vs), 843 (m), 762 (m), 759 (m), 756 (m), 740 (w), 591 (w), 558 (w), 539 (w), 518 (vw), 471 (s), 448 /cm (w).

Massenspektrum:

m/e, Bruchstück [relative Häufigkeit in (%)]

394, M^+ (10); 325, M^+-CF_3 (0,6); 293, M^+-SCF_3 (6); 228, $CN(SCF_3)_2^+$ (3,4); 216, $(CF_3S)_2N^+$ (100); 202, $(CF_3S)_2^+$ (3); 178, CF_3SNCFS^+ (10); 159, CF_3SNCS^+ (10,5); 147, CF_3SNS^+ (31); 146, CF_3SNCF^+ (9); 101, CF_3S^+ (9); 90, CNS_2^+ (10); 82, SCF_2^+(55); 78, NS_2^+(53); 69, CF_3^+ (65); 63, SCF^+ (40); 46, NS^+ (37).

6. ZUSAMMENFASSUNG

In glatter Umsetzung reagieren die Trifluormethylmercaptoamine $(CF_3S)_nNH_{3-n}$ (n = 1,2,3) mit Bortrichlorid zu neuen, CF_3S- substituierten, Aminoboranen. Die schwache Lewis-Basizität der Amine läßt die Umsetzungen ohne Aminboran-Zwischenstufe verlaufen, bewirkt aber auch, daß im Falle des sekundären und tertiären Amins lediglich die Substitution eines Chloratoms am Bor erfolgt:

$$BCl_3 + (CF_3S)_2N\text{-}R \longrightarrow Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2 + R\text{-}H,$$

(R = CF_3S- oder H)

und

$$BCl_3 + CF_3SNH_2 \longrightarrow Cl_2B\text{-}\overset{H}{N}SCF_3 \xrightarrow{CF_3SNH_2} \longrightarrow Cl\text{-}B(\overset{H}{N}SCF_3)_2 \xrightarrow{CF_3SNH_2} B(\overset{H}{N}SCF_3)_3 .$$

Entsprechende Aminolysereaktionen geht CF_3SNH_2 auch mit $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ ein (Abb. 6.1.).

Versuche, $B[N(SCF_3)_2]_3$ über das Lithiumamid zu synthetisieren, führen zu Substanzgemischen, in denen das gesuchte Triaminoboran massenspektroskopisch nachgewiesen werden kann.

Während die Trifluormethylmercaptoamine nicht mit Trimethylboran oder Bortrifluorid reagieren, spaltet Bortribromid, mit Hilfe des entstehenden stark aziden

Bromwasserstoffs, die N-S Bindung. Nur das tertiäre Amin $(CF_3S)_3N$ bildet mit Bortribromid das Amino-dibromboran in guter Ausbeute:

$$BBr_3 + (CF_3S)_3N \longrightarrow Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2 + CF_3SBr .$$

Weitere Untersuchungen konzentrieren sich auf die Reaktivität des Bor-Halogen-Restes $-BX_2$ der neuen Monoaminoborane. So lassen sich die Chloratome in $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ wohl mit Bortribromid gegen Brom austauschen (siehe Abb. 6.1.), entsprechende Substitutionsreaktionen mit Bortrijodid gelingen jedoch nicht.

Die Hydrierung des Bis(trifluormethylmercapto)amino-dichlorborans mit $LiBH_4$ führt über das monomere $H_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ zu dem Bisaminoboran $H\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$.

Sowohl $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ als auch $Cl_2B\text{-}NHSCF_3$ reagiert mit Chlor zu einem Cyclodiborazan, dessen Struktur spektroskopisch geklärt wird.

Vollständige Substitution der Halogene durch CF_3S-Gruppen gelingt nur bei der Umsetzung des Amino-dibromborans mit $Hg(SCF_3)_2$ (Abb. 6.1.).
Reaktionen des Amino-dichlorborans, sowohl mit $B(SCF_3)_3$ als auch mit $Hg(SCF_3)_2$, führen zu gemischt substituierten Verbindungen, die nicht rein isolierbar sind.

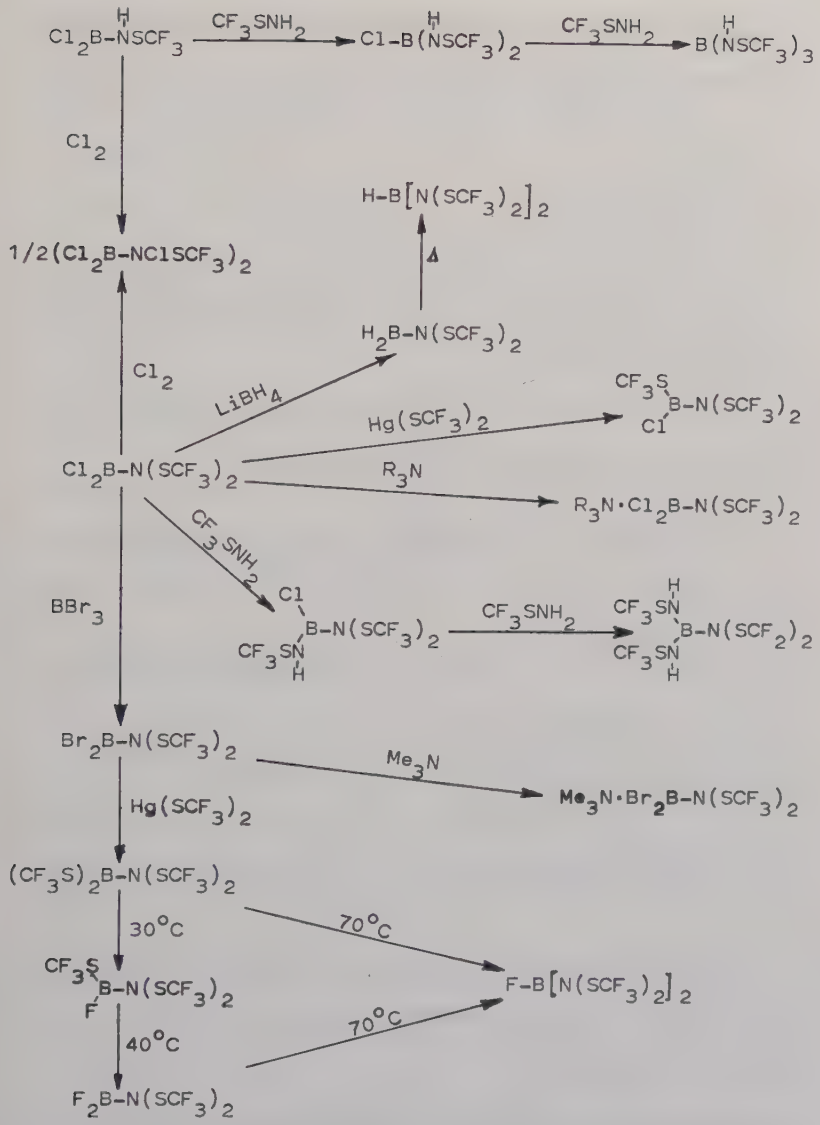

Cl2B-NHSCF3
CF3SNH2
Cl-B(NHSCF3)2
CF3SNH2
B(NHSCF3)3
Cl2
H-B[N(SCF3)2]2
Δ
1/2(Cl2B-NClSCF3)2
H2B-N(SCF3)2
Cl2
LiBH4
Hg(SCF3)2
CF3S
B-N(SCF3)2
Cl
Cl2B-N(SCF3)2
R3N
R3N·Cl2B-N(SCF3)2
CF3SNH2
BBr3
Cl
B-N(SCF3)2
CF3SNH
CF3SNH2
CF3SN
B-N(SCF2)2
CF3SN
Br2B-N(SCF3)2
Me3N
Me3N·Br2B-N(SCF3)2
Hg(SCF3)2
(CF3S)2B-N(SCF3)2
30°C
70°C
CF3S
B-N(SCF3)2
F
F-B[N(SCF3)2]2
40°C
70°C
F2B-N(SCF3)2

Abb. 6.1.

Neben einer Disproportionierung der gemischten Amino-trifluormethylmercapto-halogenborane ist die Umlagerungsreaktion zu Amino-fluorboranen unter Abspaltung von $S{=}CF_2$ bei erhöhter Temperatur ein Grund für die Instabilität dieser Verbindungen.

Als Endprodukt der Pyrolyse von $(CF_3S)_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ läßt sich bei 40°C $F_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und bei höheren Temperaturen $F\text{-}B[N(SCF_3)_2]_2$ isolieren.

Die Stabilisierung der Trifluormethylmercapto-Gruppe am Bor gelingt weder mit Methylsubstituenten

$$Me\text{-}BBr_2 \xrightarrow{Hg(SCF_3)_2} Me\text{-}B(SCF_3)_2 \xrightarrow[-SCF_2]{\Delta} Me\text{-}BF_2$$

bzw.

$$Me_2B\text{-}Br \xrightarrow{Hg(SCF_3)_2} Me_2B\text{-}SCF_3 \xrightarrow[-SCF_2]{\Delta} Me_2B\text{-}F\ ,$$

noch durch die elektronische Absättigung des Bors mit zwei Dimethylaminogruppen:

$$(Me_2N)_2B\text{-}Br \xrightarrow{Hg(SCF_3)_2} (Me_2N)_2B\text{-}SCF_3 \xrightarrow{60^\circ C} \text{Zersetzung.}$$

Die Zersetzungsprodukte können spektroskopisch identifiziert werden. Ein Mechanismus für den thermischen Zerfall wird vorgeschlagen.

Schließlich gelingt es, durch Aminolyse von $Me_2B\text{-}Br$ mit $(CF_3S)_2NH$, die Halogenatome des $Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ formal

gegen Methylreste auszutauschen:

$$Me_2B\text{-}Br + (CF_3S)_2NH \longrightarrow Me_2B\text{-}N(SCF_3)_2 .$$

$Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ und $Br_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ bilden mit tertiären Aminen wie Trimethylamin oder Pyridin sublimierbare Addukte (Abb. 6.1.). Mit der Existenz dieser relativ stabilen Amin-aminoborane liegt es nahe, die Natur der Bor-Stickstoff- und der Stickstoff-Schwefel Bindungen der neuen Substanzen zu untersuchen.

Infrarot- ^{19}F-NMR- und ^{11}B-NMR- spektroskopische Aufnahmen sowie die Massenspektren bestätigen für alle Bis(trifluormethylmercapto)aminoborane eine Bor-Stickstoff Bindungsordnung von annähernd 1 und stellen eine $(B \leftarrow N)_\pi$-Doppelbindung in Frage.

Die Röntgenstrukturanalyse von $Me_3N \cdot Cl_2B\text{-}N(SCF_3)_2$ zeigt mit 1,56 Å die bisher längste in Aminoboranen gefundene B-N Bindung. Dennoch ist der Aminoboran-Stickstoff auf Grund der partiellen S-N - $(d \leftarrow p)_\pi$ Doppelbindungen planar.

7. LITERATURVERZEICHNIS

1. R.N.Haszeldine und J.M.Kidd, J.Chem.Soc. 1953, 3219.
2. H.J.Emeléus und D.E.MacDuffie, J.Chem.Soc. 1961, 2597.
3. C.W.Tullock und D.D.Coffman, J.Org.Chem. 25, 2016 (1960).
4. C.W.Tullock, U.S.-Pat. 2.884.453 (1959).
5. E.E.Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur" Vol.1, Kap. 3, New York 1958 Vol.2, Kap. 3, New York 1965.
6. A.Haas, "Perfluorhalogen-Verbindungen der Hauptgruppenelemente; Teil I: Verbindungen von Schwefel" in Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, 8.Aufl., Bd. 9 (Ergänzungsband), Verlag Chemie, Weinheim 1973.
7. H.J.Emeléus und S.N.Nabi, J.Chem.Soc. 1960, 1103.
8. A.Haas, M.E.Peach und P.Schott, Angew.Chem. 77, 458 (1965).
9. A.Haas und P.Schott, Chem.Ber. 101, 3407 (1968).
10. A.Haas und R.Lorenz, Z.Anorg.Allg.Chem. 385, 33 (1971).
11. A.Haas und R.Lorenz, Chem.Ber. 105, 273 (1972).
12. R.Lorenz, Dissertation, Bochum 1972.
13. A.Haas, J.Helmbrecht und E.Wittke, Z.Anorg.Allg.Chem. 406, 185 (1974).
14. R.Cramer, J.Org.Chem. 26, 3476 (1961).
15. B.Cohnen und A.G.Mac Diramid, Angew.Chem. 75, 207 (1963); J.Chem.Soc.A 1966, 1780.
16. A.Haas und P.Schott, Angew.Chem. 79, 322 (1967).
17. P.Gielow und A.Haas, Z.Anorg.Allg.Chem. 394, 53 (1972).

18. E.S.Blake, J.Am.Chem.Soc. 65, 1267 (1943).

19. A.Haas und R.Lorenz, Chem.Ber. 105, 3161 (1972).

20. R.Lorenz, Diplomarbeit, Göttingen 1969.

21. E.Benseler und A.Haas, Chemiker-Ztg. 95, 757 (1971).

22. A.Haas und P.Schott, Chem.Ber. 99, 3103 (1966).

23. M.Häberlein, Diplomarbeit, Bochum 1972 und dort zitierte Literatur.

24. J.L.Gay-Lussac und J.L.Thenard, Mem.de Phys.et de Chim. de la Soc.d'arcueil 2, 210 (1809).

25. J.Davy, Ann.Chim.(Paris) 86, 178 (1813).

26. W.G.Mixter, Amer.Chem.J. 2, 153 (1880).

27. W.H.Balmain, J.Prakt.Chem. 32, 494 (1844).

28. F.Wöhler, Liebigs Ann.Chem. 74, 72 (1850).

29. A.Michaelis und K.Luxembourg, Ber.Deut.Chem.Ges. 29, 710 (1896).

30. A.Stock und E.Kuss, Ber.Deut.Chem.Ges. 56, 789 (1923).

31. A.Stock und E.Pohland, Ber.Deut.Chem.Ges. 59, 2215 (1926).

32. H.I.Schlesinger und A.B.Burg, J.Am.Chem.Soc. 60, 290 (1938).

33. H.I.Schlesinger, D.M.Ritter und A.B.Burg, J.Am.Chem. Soc. 60, 2297 (1938).

34. E.Wiberg und W.Sütterlin, Z.Anorg.Allg.Chem. 202, 46 (1931).

35. E.Wiberg und K.Schuster, Z.Anorg.Allg.Chem. 213, 77, 89 (1933).

36. E.Wiberg, Ber.Deut.Chem.Ges. 69, 2816 (1936).

37. E.Wiberg, A.Bolz und P.Buchheid, Z.Anorg.Allg.Chem. 256, 285 (1948).

38. E.Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182 / 212 (1948).

39. K.Niedenzu, Angew.Chem. 76, 168 (1964).

40. K.Niedenzu und J.W.Dawson "Boron-Nitrogen Compounds" Springer, Berlin 1965.

41. R.A.Geanangel und S.G.Shore, "Boron-Nitrogen Compounds" in Prep.Inorg.React. 3, 123, London 1966.

42. K.Niedenzu und J.W.Dawson in E.L.Muetterties: "The Chemistry of Boron and its Compounds", Wiley, New York 1967, S.377 ff.

43. H.Nöth in "Progress in Boron Chemistry", Bd. 3, Herausgeber: R.J.Brotherton und H.Steinberg, Pergamon, London 1970, S.211 ff.

44. R.H.Cragg in MTP International Review of Science Inorganic Chemistry Series one, Vol.1, Ed.: H.J.Emeléus und M.F.Lappert, Butterworths, London 1972, S.185 ff.

45. K.Niedenzu, Chemiker-Ztg. 98, 487 (1974), sowie K.Niedenzu, Annual Reviews of Boron Chemistry in J.Organomet.Chem. 1970 bis 1974.

46. H.Nöth und W.Storch, Chem.Ber. 107, 1028 (1974).

47. J.C.Lockhart, J.Chem.Soc.A 1966, 809.

48. D.Nölle und H.Nöth, Angew.Chem.,Int.Ed.Engl. 10, 126 (1971).

49. R.A.Kovar, R.Culbertson und E.C.Ashby, Inorg.Chem. 10, 900 (1971).

50. A.B.Burg und C.L.Randolph, J.Am.Chem.Soc. 71,3451 (1949).

51. E.Wiberg, K.Hertwig und A.Bolz, Z.Anorg.Allg.Chem. 265, 177 (1948).

52. B.M.Mikhailov, V.A.Dorokhov und T.A.Shchegoleva, Izvest.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 446 (1963).

53. B.M.Mikhailov in "Progress in Boron Chemistry" Vol.3, S.313; Herausgeber: R.J.Brotherton und H. Steinberg, Pergamon, London 1970.

54. B.M.Mikhailov und A.F.Galkin, Izvest.Akad.Nauk SSSR, Ser.Khim. 575 (1963).

55. S.Jerumanis und J.M.Lalancette, J.Org.Chem. 31, 1531 (1966).

56. G.W.Schaeffer und E.R.Anderson, J.Am.Chem.Soc. 71, 2143 (1949).

57. A.B.Burg und E.S.Kuljian, J.Am.Chem.Soc. 72, 3103 (1950).

58. H.Nöth, Z.Naturforsch.B16, 618 (1961).

59. H.Jenne und K.Niedenzu, Inorg.Chem. 3, 68 (1964).

60. H.Nöth, D.Reiner und W.Storch, Chem.Ber. 106, 1508 (1973).

61. E.W.Abel, D.A.Armitage, R.P.Bush und G.R.Willey, J.Chem.Soc. 1965, 62.

62. T.A.George und M.F.Lappert, J.C.S.Chem.Commun. 1966, 463.

63. M.F.Lappert und T.A.George, J.Chem.Soc. A1969, 992.

64. P.Geymayer und E.G.Rochow, Monatsh.Chem. 97, 429 (1966).

65. P.Geymayer, E.G.Rochow und U.Wannagat, Angew.Chem. 76, 499 (1964).

66. C.R.Russ und A.G.Mac Diarmid, Angew.Chem. 76, 500 (1964).

67. U.Wannagat und P.Schmidt, Inorg.Nucl.Chem.Lett. 4, 355 (1968).

68. I.Geisler und H.Nöth, Chem.Ber. 106, 1943 (1973).

69. W.R.Purundum und E.M.Kaiser, J.Inorg.Nucl.Chem. 36, 1465 (1974).

70. J.C.Lockhart, Chem.Rev. 65, 131 (1965).

71. H.Vahrenkamp, Dissertation, Universität München, 1967.

72. R.J.Brotherton, A.L.McCloskey, L.L.Patterson und H.Steinberg, J.Am.Chem.Soc. 82, 6242 (1960).

73. H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 2757 (1966).

74. N.N.Greenwood, K.A.Hooton und J.Walker, J.Chem.Soc. A1966, 21.

75. W.Gerrard, M.F.Lappert und C.A.Pearce, J.Chem.Soc. 1957, 381.

76. H.Nöth, Z.Naturforsch. B16, 470 (1961).

77. R.Köster und K.Iwasaki, Advances in Chemistry Series 42, 148 (1964).

78. J.K.Ruff, J.Org.Chem. 27, 1020 (1962).

79. K.Niedenzu und J.W.Dawson, J.Am.Chem.Soc. 81, 5553 (1959).

80. K.Niedenzu und J.W.Dawson, J.Am.Chem.Soc. 82, 4223 (1960).

81. R.M.Adams und K.A.Jensen, Pure Appl.Chem. 30, 681 (1972).

82. Chem.Engng.News 32, 1441 (1954).

83. Chem.Engng.News 34, 560 (1956).

84. H.Hess, Angew.Chem. 83, 505 (1971).

85. G.J.Bullen und N.H.Clark, J.Chem.Soc. A1970, 992.

86. D.Imbery, A.Jaeschke und H.Fribolin, Organic Magnetic Resonance 2, 271 (1970).

87. P.I.Paetzold und W.M.Simson, Angew.Chem. 78, 825 (1966).

88. P.J.Roberts, D.J.Brauer, Y.-H.Tsay und C.Krüger, Acta Crystallogr. B30, 2673 (1974).

89. D.H.R.Barton, Universität London, Privatmitteilung und Vortrag Bochum, Februar 1975.

90. N.N.Greenwood und K.A.Hooton, J.Chem.Soc. A1966, 751.

91. J.C.Lockhart, J.Chem.Soc. 1962, 1197.

92. Organikum, Autorenkollektiv, Berlin 1968.

93. J.March, "Advanced Organic Chemistry", McGraw-Hill, New York 1968.

94. M.F.Lappert, M.K.Majumdar und B.P.Tilley, J.Chem. Soc. A1966, 1590 und dort zitierte Literatur.

95. K.W.Boeddeker, S.G.Shore und R.K.Bunting, J.Am.Chem. Soc. 88, 4396 (1966).

96. U.W.Gerwarth in Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Ergänzungsband 13: Bor-Verbindungen, Berlin 1974, Kap.3.

97. K.Tossel in "Progress in Boron Chemistry" Vol. 1, S. 385, Herausgeber: H.Steinberg und A.McCloskey, Pergamon Press London, 1964.

98. E.W.Abel, S.H.Dandegaonker, W.Gerrard und M.F.Lappert, J.Chem.Soc. 1956, 4697.

99. K.H.Hermannsdörfer, E.Matejcikova und H.Nöth, Chem. Ber. 103, 516 (1970).

100. K.Niedenzu, K.E.Blick und I.A.Boenig, Z.Anorg.Allg. Chem. 387, 107 (1972).

101. J.G.Haasnoot und W.L.Groeneveld, Z.Naturforsch. B29, 52 (1974).

102. J.G.Haasnoot und W.L.Groeneveld, Inorg.Nucl.Chem. Lett. 3, 597 (1967).

103. L.H.Long und D.J.Dollimore, J.Chem.Soc. 1954, 4457.

104. F.E.Brinckman und F.G.A.Stone, Chem.Ind.(London) 1959, 254.

105. F.E.Brinckman und F.G.A.Stone, J.Am.Chem.Soc. 82, 6235 (1960).

106. K.Niedenzu, Organometal.Chem.Rev. 1, 305 (1966).

107. A.Besson, Compt.Rend. 112, 1001 (1891).

108. A.Haas und M.Häberlein, Chemiker-Ztg. 96, 412 (1972), und M.Häberlein, Vortrag auf dem "Second International Meeting on Boron Chemistry", Leeds, März 1974.

109. D.F.Gaines und R.Schaeffer, J.Am.Chem.Soc. 85, 395 (1963).

110. M.H.Mendelsohn und W.L.Jolly, Inorg. Chem. 11, 1944 (1972).

111. B.M.Mikhailov und L.S.Povarev, J.Gen.Chem.USSR Engl. Übersetzung, 41, 1537 (1971).

112. P.C.Keller, Inorg. Chem. 14, 440 (1975).

113. A.B.Burg und C.L.Randolph Jr., J.Am.Chem.Soc. 73, 953 (1951).

114. H.H.Linder und T.Onak, J.Am.Chem.Soc. 88, 1890 (1966).

115. P.C.Keller, J.AmChem.Soc. 96, 3078 (1974).

116. H.J.Becher und H.T.Baechle, Chem.Ber. 98, 2159 (1965).

117. R.Lorenz, persönliche Mitteilung.

118. F.Schall, Staatsexamensarbeit, Bochum 1974.

119. V.A.Dorokhov, O.G.Boldyreva und B.M.Mikhailov, Bul. Acad.Sci.USSR, Div.Chem.Sci. (Englische Übersetzung) 20, 176 (1971).

120. R.F.Swindell, D.P.Babb, J.Oullette und J.M.Shreeve, Inorg.Chem. 11, 242 (1972).

121. M.F.Lappert und G.Srivastava, J.Chem.Soc. A1967, 602.

122. F.B.Clippard jr. und L.S.Bartell, Inorg.Chem. 9, 2349 (1970).

123. H.Nöth, R.Ullmann und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 106, 1165 (1973).

124. N.H.Clark und G.A.Anderson, J.C.S.Chem.Commun. 1969, 1082.

125. G.J.Bullen und N.H.Clark, J.Chem.Soc. A1969, 404.

126. H.Hess, Acta Crystallogr. 25B, 2338 (1969).

127. H.Hess und B.Reiser, Z.Anorg.Allg.Chem. 381, 91 (1971).

128. D.W.J.Cruickshank, J.J.Monoghan, B.J.Aylett und I.A.Ellis J.C.S.Chem.Commun. 1968, 909.

129. D.S.Kendall und W.N.Lipscomb, Inorg.Chem. 12, 2920 (1973).

130. S.G.Shore und R.W.Parry, J.Am.Chem.Soc. 80, 8 (1958).

131. J.L.Hoard, S.Geller und T.B.Owen, Acta Crystallogr. 4, 405 (1951).

132. P.S.Bryan und R.L.Kuczkowski, Inorg.Chem. 10, 200 (1971).

133. P.Cassoux, R.L.Kuczkowski, P.S.Bryan und R.C.Taylor, Inorg.Chem. 14, 126 (1975).

134. L.Pauling, "Die Natur der Chemischen Bindung", Weinheim 1968.

135. R.H.Wentorf jr., J.Chem.Phys. 26, 956 (1957).

136. V.Schomaker und D.P.Stevenson, J.Am.Chem.Soc. 63, 37 (1941).

137. T.D.Coyle und F.G.A.Stone in "Progress in Boron Chemistry" Vol.1,S.83, Herausgeber: H.Steinberg und

A.L.McCloskey, Pergamon Press, London 1964 und dort zitierte Literatur.

138. P.H.Clippard und R.C.Taylor, Inorg.Chem. 8, 2802 (1969).

139. M.Schmidt und H.D.Bock, Chem.Ber. 103, 3705 (1970).

140. P.G.Davies und E.F.Mooney, Spectrochim.Acta, 22, 953 (1966).

141. R.H.Cragg und M.F.Lappert, Organometal.Chem.Rev. 1, 43 (1966).

142. G.E.Ryschkewitsch, W.S.Brey und A.Saji, J.Am.Chem. Soc. 83, 1010 (1964).

143. P.A.Barfield, M.F.Lappert und J.Lee, Proc.Chem.Soc. (London) 1961, 421.

144. W.S.Brey, M.E.FullerII, G.E.Ryschkewitsch und S. Marshall, Advances in Chemistry Series 42, 100 (1964).

145. H.Watanabe, T.Totani, K.Tori und T.Nakagana, Proceedings of the XIII Colloque Ampère, North Holland, 374 (1965).

146. T.Totani, K.Tori und H.Watanabe, Kogyo Kagaku Zasshi, 68, 1445 (1965).

147. E.W.Abel, W.Gerrard, M.F.Lappert und R.Shafferman, J.Chem.Soc. 1958, 1895.

148. H.Landesman und E.B.Klusman, Inorg.Chem. 3, 896 (1964).

149. E.W.Abel, D.J.Walker und J.N.Wingfield, Inorg.Nucl. Chem.Lett. 5, 139 (1969).

150. T.D.Parsons, E.D.Baker, A.B.Burg und G.L.Juvinall, J.Am.Chem.Soc. 83, 250 (1961).

151. J.J.Lagowski und P.G.Thompson, Proc.Chem.Soc. (London), 1959, 301.

152. R.D.Chambers, H.C.Clark und C.J.Willis, J.Am.Chem. Soc. 82, 5298 (1960).

153. S.L.Stafford und F.G.A.Stone, J.Am.Chem.Soc. 82, 6238 (1960).

154. D.E.Young, L.R.Anderson und W.B.Fox, J.C.S.Chem. Commun. 1971, 736.

155. D.E.Young, L.R.Anderson und W.B.Fox, Inorg. Chem. 10, 2810 (1971).

156. H.Nöth und U.Schuchardt, Chem.Ber. 107, 3104 (1974).

157. R.D.Chambers und T.Chivers, J.Chem.Soc. 1965, 3933.

158. T.Chivers, J.C.S.Chem.Commun. 1967, 157.

159. N.B.Colthup, L.H.Daly und S.E.Wiberly "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", New York 1964.

160. G.R.A.Brandt, H.J.Emeléus und R.N.Haszeldine, J.Chem. Soc. 1952, 2549.

161. S.N.Nabi und N.Sheppard, J.Chem. Soc. 1959, 3439.

162. A.J.Downs und A.Haas, Spectrochim. Acta, 23A, 1023 (1967).

163. C.N.R.Rao,"Chemical Applications of Infrared Spectroscopy" Academic Press New York 1963.

164. A.Meller, Organometal.Chem.Rev. 2, 1 (1967).

165. H.J.Becher und J.Goubeau, Z.Anorg.Allg.Chem. 268, 133 (1952).

166. H.Nöth, W.A.Dorochov, P.Fritz und F.Pfab, Z.Anorg. Allg.Chem. 318, 293 (1962).

167. H.J.Becher und H.T.Baechle, Z.Phys.Chem. 48, 359 (1966).

168. H.J.Becher, Z.Anorg.Allg.Chem. 287, 285 (1956).

169. H.Bürger und F.Höfler, Spectrochim.Acta 26A, 31 (1970).

170. R.M.Badger J.Chem.Phys. 2, 128 (1934); 3, 710 (1935).

171. S.Pinchas und I.Laulicht, "Infrared Spectra of Labelled Compounds", London 1971.

172. A.J.Banister, N.N.Greenwood, B.P.Straughan und J.Walker, J.Chem.Soc. 1952, 2549.

173. H.Vahrenkamp, J.Organometal.Chem. 28, 181 (1971).

174. K.Nagasawa, T.Yoshizaki und H.Watanabe, Inorg. Chem. 4, 275 (1965).

175. H.J.Becher, Spectrochim.Acta, 19, 575 (1963).

176. J.E.Burch, W.Gerrard, M.Goldstein, E.F.Mooney und H.A.Willis, Spectrochim.Acta, 18, 1403 (1962).

177. L.J.Bellamy, "Ultrarot-Spektrum und chemische Konstitution", Darmstadt 1966.

178. U.Niemann, Dissertation, Bochum 1974.

179. P.J.Bratt, K.R.Seddon und I.A.Steer, Inorg.Chem. Acta, 10, 191 (1974).

180. R.L.Amster und R.C.Taylor, Spectrochim.Acta, 20, 1487 (1964).

181. M.Atoji und W.N.Lipscomb, J.Chem.Phys. 27, 195 (1957); Errata: C.Spencer und W.N.Lipscomb, J.Chem. Phys. 28, 355 (1958).

182. W.Sawodny und J.Goubeau, Z.Phys.Chem. 44, 227 (1965).

183. R.C.Taylor, Advances in Chemistry Series 42, 59 (1964) und R.L.Amster und R.C.Taylor, Spectrochim. Acta, 20, 1487 (1964).

184. J.D.Roberts und V.C.Chambers, J.Am.Chem.Soc. 73, 5030 (1951).

185. J.M.Derfer, E.E.Picket und C.E.Board, J.Am.Chem. Soc. 71, 2482 (1949).

186. J.D.Roberts und H.E.Simmons, J.Am.Chem.Soc. 73, 5487 (1951).

187. J.W.Dawson, P.Fritz und K.Niedenzu, J.Organometal. Chem. 5, 13 (1966).

188. A.Saika und C.P.Slichter, J.Chem.Phys. 22, 26 (1954).

189. R.A.Geanangel und J.M.VanPaaschen, Vortrag auf dem "Second International Meeting on Boron Chemistry", Leeds, März 1974.

190. H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organometal.Chem. 12, 23, (1968).

191. W.G.Henderson und E.F.Mooney in "Annual Reviews of NMR Spectroscopy" Vol II, 271, London 1969.

192. H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem. Ber. 99, 1049 (1966).

193. C.W.Heitsch, Inorg.Chem. 4, 1019 (1965).

194. W.Beck, W.Becker, H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem. Ber. 105, 2883 (1972).

195. H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 106, 1145 (1973).

196. H.Nöth, W.Tinhof und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 107, 518 (1974).

197. H.Nöth und B.Wrackmeyer, Chem.Ber. 107, 3089 (1974).

198. H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 100, 3353 (1967).

199. P.N.Gates, E.J.McLauchlan und E.F.Mooney, Spectrochim.Acta, 21, 1445 (1965).

200. H.Kienitz, "Massenspektrometrie", Verlag Chemie, Weinheim 1968.

201. R.H.Cragg und A.F.Weston, J.Organometal.Chem. 67, 161 (1974).

202. J.Casanova jr., H.R.Kieter, D.Kuwada und A.H. Boulton, Tetrahedron Lett. 1965, 703.

203. H.Bock und W.Fuss, Chem.Ber. 104, 1687 (1971).

204. J.F.Harris, J.Org.Chem. 32, 2063 (1967).

205. L.S.Bartell und R.Bonham, J.Chem.Phys. 32, 824 (1960).

206. J.Goubeau, M.Rahtz und H.J.Becher, Z.Anorg.Allg. Chem. 275, 161 (1954).

207. D.F.Shriver "The Manipulation of Air-sensitive Compounds", McGraw-Hill, London 1969.

208. E.H.Man, D.D.Coffman und E.L.Muetterties, J.Am. Chem.Soc. 81, 3575 (1959).

209. A.J.Downs, Dissertation, Cambridge 1961.

210. E.Wiberg und U.Küerke, Z.Naturforsch. 8B, 608 (1953).

211. J.Goubeau und H.J.Becher, Z.Anorg.Allg.Chem. 268, 1 (1952).

212. W.Schabacher und J.Goubeau, Z.Anorg.Allg.Chem. 294, 183 (1958).

L e b e n s l a u f

Am 14. Juni 1946 wurde ich als Sohn des Pfarrers Hans Häberlein und seiner Ehefrau Else, geb. Zillessen, in Burscheid / Rhein-Wupper-Kreis geboren.

Nach der Volksschule (1953 - 1957) und der Realschule Burscheid besuchte ich das mathematisch-naturwissenschaftliche Helmholtz-Gymnasium in Essen, wo ich 1966 die Reifeprüfung bestand.

Im Wintersemester 1966/67 begann ich das Studium der Chemie in Münster, wechselte 1970 nach Bochum und legte dort im Dezember 1971 die mündliche Diplom-Hauptprüfung ab.

Unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Dr. A. Haas führte ich ab Januar 1972 die Diplom- und Doktorarbeit durch.

Seit Oktober 1972 bin ich mit der Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle betraut.

Bönecke-Druck 3392-Clausthal-Z. 29